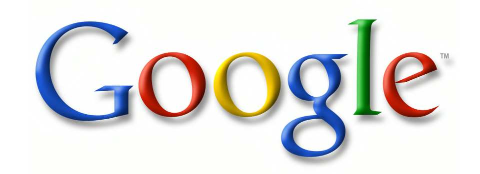
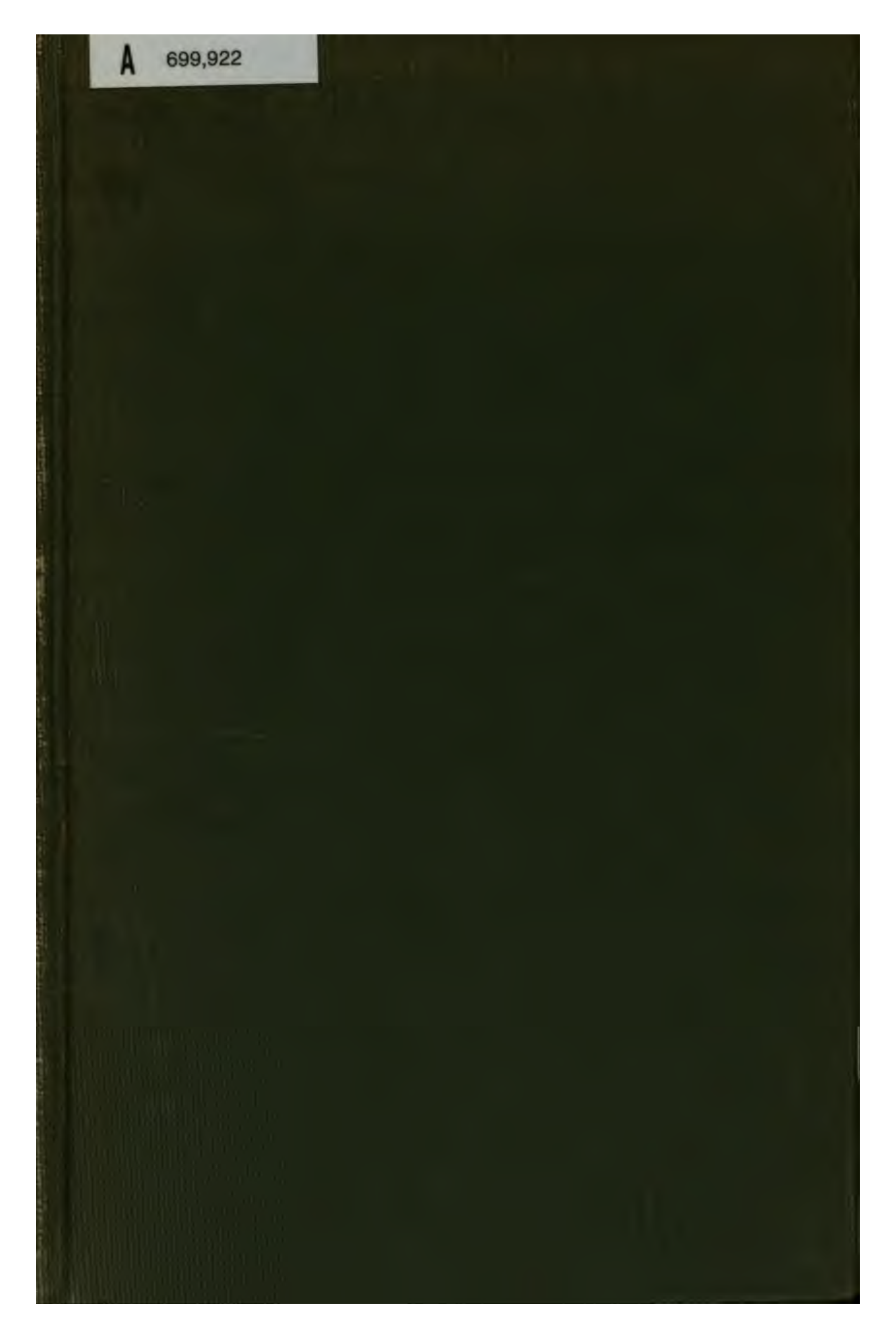




Theoretisch-praktisches Handbuch

der

Photographischen Chemie.

I. Band.

Photographische Negativprozesse

und

orthochromatische Photographie.

Von

Professor **Rudolf Namias.**

Nach der dritten italienischen Auflage übersetzt von

A. Valerio und **Dr. C. Stürenburg.**

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1907.

Theoretisch-praktisches Handbuch

der

Photographischen Chemie.

I. Band:

Photographische Negativprozesse

und

orthochromatische Photographie.

Von

Professor **Rudolf Namias.**

Nach der dritten italienischen Auflage übersetzt von

A. Valerio und Dr. **C. Stürenburg.**

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1907.

Vorwort.

Dies in der dritten Auflage vorliegende „Handbuch der photographischen Chemie“ fand sowohl in Italien, wie im Auslande eine sehr bemerkenswerte Aufnahme, die mir einerseits zur angenehmen Genugtuung gereicht, die aber hauptsächlich den Beweis liefert, dass diejenigen Pfleger der Photographie, welche auf wissenschaftlicher Grundlage arbeiten und ihrer Arbeit auch bewusst werden wollen, erfreulicherweise an Zahl zugenommen haben. Wie ich bereits in der Vorrede zu der ersten Auflage gesagt habe, ist bei sämtlichen photographischen Operationen, von der Herstellung der lichtempfindlichen Platte bis zum Tonen und Fixieren des positiven Bildes und zur Reproduktion von Bildern durch photomechanische Prozesse, eine so grosse Reihe von chemischen Arbeiten erforderlich, dass ein günstiger Erfolg ohne gründlichere Kenntnisse auf dem Gebiete der photographischen Chemie kaum denkbar ist. Statt dessen begnügen sich sowohl die Fachphotographen, wie die Amateure leider zu oft mit den übermässig zahlreichen photographischen Vorschriften, von denen aber nur wenige mit Erfolg verwendbar, da die meisten auf keiner rationellen chemischen Grundlage beruhen, sondern vielmehr ein Durcheinander von Vorschriften vorstellen, wie solche nur aus gänzlich unklaren Vorstellungen und Unerfahrenheit entspringen können. Meine langjährigen, gegen diesen, sowohl für die photographische Praxis, wie für jede andere Anwendung der Wissenschaft so schädlichen und den

Fortschritt hemmenden Empirismus gerichteten Bemühungen sind nicht ganz erfolglos geblieben.

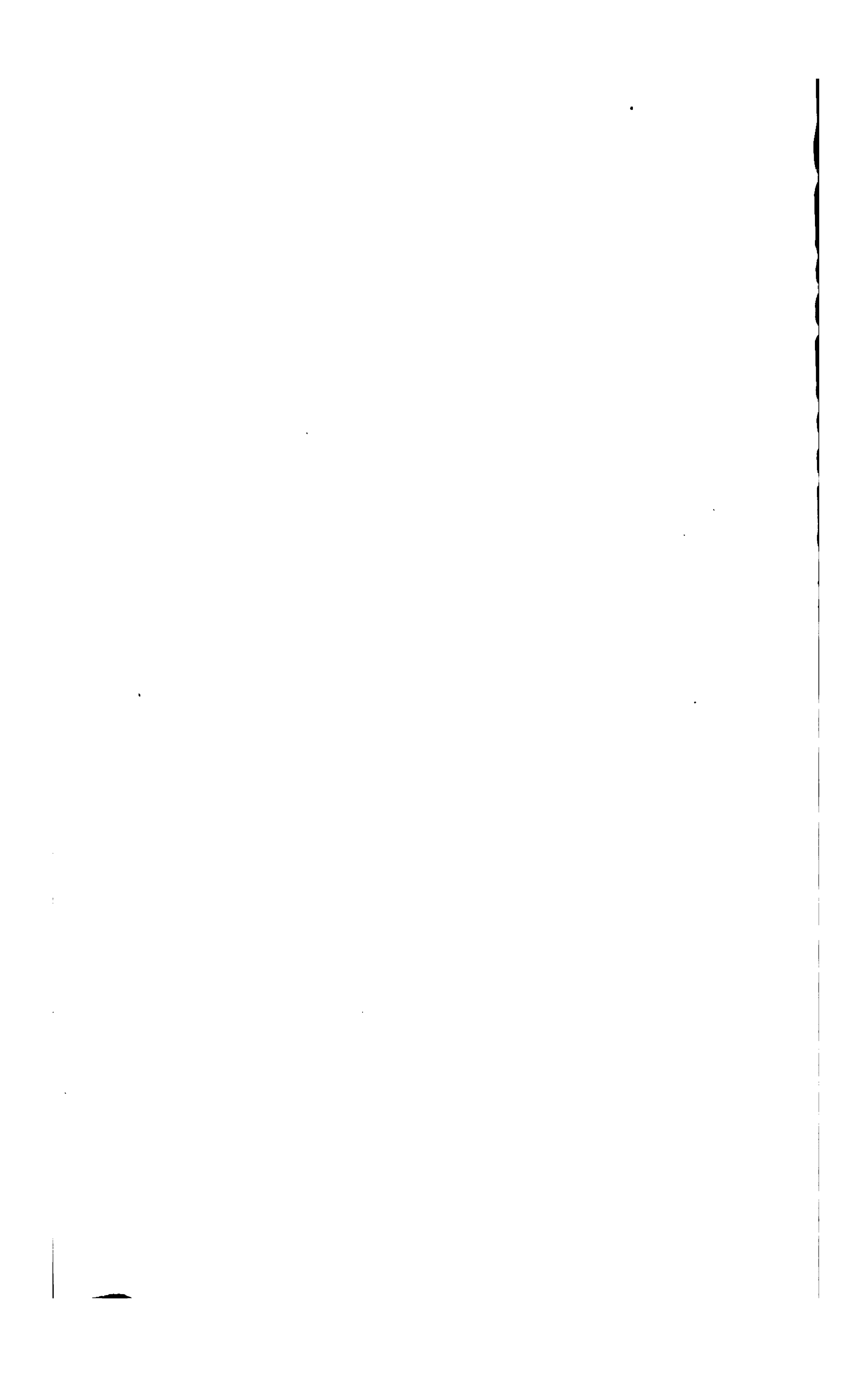
Eine Bürgschaft dafür bietet mir das von vielen, meinen Arbeiten entgegengebrachte Interesse, die mir von seiten gewandter Pfleger der Photographie gezollten Anerkennungen, die günstigen Urteile angesehener Männer, die fortwährenden Uebersetzungen meiner Arbeiten in den angesehensten französischen, deutschen und englischen Fachzeitungen. Der Photographie wird leider noch nicht dieselbe Beachtung geschenkt, wie den anderen Wissenschaften, obwohl sie zahlreiche, täglich zunehmende Anwendungen findet. So hat z. B. ihre Benutzung in den graphischen Künsten eine so grosse Ausdehnung angenommen, dass diese eine Branche für sich allein bildet. Der geringen Würdigung ihrer Bedeutung ist es zuzuschreiben, dass wir in Italien noch gar keine spezielle Lehranstalt für die Photographie und ihre Anwendungen besitzen. So lange derartige Anstalten nicht in verschiedenen Grossstädten errichtet sein werden, kann das, zum rationellen Arbeiten erforderliche, eingehende Studium der Photographie nur mit Hilfe solcher Bücher ausgeführt werden, welche auch in einer, dem weniger wissenschaftlich Gebildeten verständlichen Weise abgefasst sind. Um sich nun die zur selbständigen Ausführung photographischer Arbeiten aller Art nötigen Kenntnisse anzueignen, ist entweder der Besuch photographischer Unterrichtsanstalten notwendig, oder, wo solche nicht vorhanden und ein Besuch derselben aus irgend welchen Gründen nicht möglich, das Studium solcher photographischer Lehrbücher erforderlich, welche in einer jedem verständlichen Weise geschrieben sind und in welchen der photographischen Praxis in der erforderlichen Weise Rechnung getragen ist. Diese Gesichtspunkte haben mich bei der Abfassung dieses Handbuches geleitet; in demselben habe ich nicht allein die Theorieen, sondern auch sämtliche damit im Einklang stehenden praktischen Anwendungen und Vorschriften erörtert. Auf diese Weise sind die wissenschaftlichen

und praktischen Betrachtungen miteinander vereinigt und bilden für den Arbeitenden zugleich eine praktische Richtschnur und eine Reihe wissenschaftlicher Grundsätze, welche ihn einerseits in die angenehme Lage versetzen, sich über seine sämtlichen Arbeiten Rechenschaft geben zu können, und es ihm anderseits möglich machen, die sich ihm bietenden Schwierigkeiten sachgemäss zu beseitigen.

Fast alle Verfahren sind von mir geprüft worden, viele sind die Früchte meiner eigenen Studien. Diese Auflage ist bedeutend verbessert und vermehrt. Das ist durchaus nicht auffallend, da heute die Wissenschaft und mit ihr auch die Photographie, welch' letztere der Menschheit noch manches Neue und Wunderbare bringen wird, im raschen Fortschreiten begriffen sind.

Mailand. Aus meinem chemischen Laboratorium.

Professor **Rudolf Namias.**



Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Das Licht und die Weltwirtschaft. — Chemische und physikalische Erscheinung. — Chemische Verbindung. — Zersetzung. — Reaktion. — Chemisches Symbol. — Chemische Gleichungen. — Allotropische Erscheinungen. — Physikalische Agentien bei den chemischen Erscheinungen. — Das Licht kann die Ursache oder die Wirkung chemischer Erscheinungen sein.

Hat das Licht für die Weltwirtschaft Bedeutung? — Oder dient es uns nur, damit wir die unendlichen Schönheiten des Weltalls bewundern und unsere Schritte lenken können? So konnten die Alten denken; aber die moderne Wissenschaft, die das Positive an die Stelle des Idealen gesetzt, hat bewiesen, dass das Licht im Haushalte der Welt eine grosse Rolle spielt. Es trägt viel zur Erhaltung des Gleichgewichtes zwischen Pflanzen und Tierwelt und infolgedessen auch des fortwährenden Umwandlungskreislaufes lebender Wesen bei. Die Pflanzen saugen, unter dem Einfluss des Lichtes, den zu ihrem Gedeihen unentbehrlichen Hauptfaktor, d. h. den Kohlenstoff, aus der Luft auf. Der Kohlenstoff befindet sich in der Luft in Verbindung mit dem Sauerstoff und bildet das unter der Bezeichnung Kohlensäure bekannte Gas; alle Tiere atmen Kohlensäure aus; Kohlensäure entsteht übrigens auch bei jeder Verbrennung.

Ist daher der Einfluss des Sonnenlichtes nicht wunderbar, wenn der Pflanzenorganismus darunter mit Zuhilfenahme der Wärme, aus den Ausscheidungen anderer Wesen den Hauptbestandteil seiner Ernährung schöpft? Sobald die Sonne am Horizont untergegangen, ändert sich die Lebensweise der Pflanzen bedeutend; während sie am Tage Kohlensäure aus der Luft absorbieren und, nach Zersetzung derselben, Sauerstoff ab-

geben, geschieht während der Nacht gerade das Umgekehrte: sie saugen, wie die Tiere, Sauerstoff auf und geben Kohlensäure ab, wobei sie einen Teil des in den Tagesstunden angesammelten Kohlensäurevorrates verbrauchen.

Nachdem wir auf diese grossartige, natürliche, chemische Erscheinung hingewiesen, bei der das Licht eine so grosse Rolle spielt, gehen wir zum Thema über.

Man muss sich vor allem eine chemische Erscheinung klar vorstellen: Jede wesentliche und konstante Umwandlung der Körper stellt eine chemische Erscheinung dar. Es gibt hierzu unzählige Beispiele gewöhnlicher Art.

Das Abbrennen einer Kerze, das Verrosten des Eisens, das Löschen des Kalkes durch Wasserzutritt sind lauter chemische Erscheinungen, weil dadurch der Körper eine wesentliche, unabänderliche Umwandlung erleidet. Aus der brennenden Kerze entwickeln sich Kohlensäure und Wasserdämpfe, aus denen die Kerze nicht wieder hergestellt werden kann. Der bei dem feuchter Luft ausgesetzten Eisen sich bildende Rost ist eine Verbindung des Eisens mit dem Sauerstoff der Luft. Dieser Rost besitzt ganz andere Eigenschaften wie das Eisen und kann kein Metall mehr geben, wenn er nicht unter hoher Temperatur mit Substanzen in Berührung gebracht wird, die im stande sind, den chemischen Vorgang in entgegengesetzter Richtung einzuleiten. Bei dem Zusammenkommen des Kalkes mit Wasser entsteht eine Verbindung beider Körper (Calciumhydrat), und kann auch in diesem Falle die umgekehrte Erscheinung, d. h. die Wiederherstellung von ungelöschtem Kalk und Wasser, nur durch entsprechende Behandlung unter hoher Temperatur bewerkstelligt werden.

Gegenstand der Chemie ist eben das Studium der chemischen Vorgänge.

Die Vorgänge dagegen, welche keine wesentlichen und dauerhaften Umwandlungen der Körper zur Folge haben, nennt man physikalische Vorgänge, mit deren Erforschung sich die Physik befasst. Zu dieser Kategorie gehören die Vorgänge der Auflösung, der Verdunstung, der Schmelzung u. s. w., bei denen, wie jeder leicht begreifen kann, die Eigenschaften der Körper unverändert bleiben, und nur deren Beschaffenheit vorübergehend modifiziert ist.

Zu den chemischen Prozessen gehören: die Verbindung, die Zersetzung und die Reaktion.

Wenn unter Vereinigung zweier oder mehr Körper ein einziger entsteht, so nennt man diese eine Verbindung. Dieselbe hat nichts mit der Mischung gemein. Bei der Mischung geschieht die Vereinigung in jedem beliebigen Verhältnis, und können die Komponenten (Bestandteile) unterschieden und auf mechanischem Wege wieder voneinander getrennt werden; ausserdem bleiben deren Eigenschaften auch im gemischten Zustande unverändert.

Bei der chemischen Verbindung kann man dagegen mit keinem Mikroskope die Bestandteile unterscheiden, und können diese nur durch Einwirkung physikalischer Agentien wieder von einander getrennt werden.

Das Verhältnis der Komponenten ist bei jeder Verbindung ein bestimmtes und konstantes. Dieses Verhältnis kann daher nicht geändert werden: wenn man von dem einen oder anderen der Komponenten eine überschüssige Menge verwenden würde, so würde der Ueberschuss entweder frei bleiben oder ganz oder teilweise zu einer von der ersten verschiedenen Verbindung verwendet werden.

Mischt man fein gepulvertes Eisen und Schwefel in kaltem Zustande zusammen, so entsteht keine Verbindung. Mit der Lupe kann man noch deutlich die Teilchen der beiden Körper unterscheiden, und mit einem Magneteisen kann man das Eisen vom Schwefel wieder trennen.

Werden die beiden Körper aber auf eine genügende Temperatur erhitzt, so verbinden sie sich und ergeben Eisensulfit, einen Körper, der von den Komponenten ganz verschieden ist und von welchem weder mit einem Magnet, noch auf anderem mechanischen Wege das Eisen zu trennen ist.

Bei dieser Verbindung ist das Eisen mit 56 und der Schwefel mit 32 Teilen vertreten. Eine grössere Menge des einen oder des anderen würde frei bleiben und könnte auf mechanischem Wege ausgeschieden werden.

Die umgekehrte Erscheinung ist die Zersetzung; durch Zersetzung werden die Verbindungen in einfachere Körper oder in unzersetzbare Elemente gespalten.

Eine Zersetzungserscheinung ergibt sich beim Erhitzen des Wassers auf hohe Temperatur oder unter Einwirkung des elektrischen Stromes. Unter diesen Umständen wird das Wasser in seine Bestandteile, d. h. Sauerstoff und Wasserstoff, gespalten. Diese beiden farb- und geruchlosen Gase, welche nur bei hohem Druck und niedriger Temperatur in

den flüssigen Zustand übergehen, besitzen grundverschiedene Eigenschaften gegenüber dem Wasser. Der Wasserstoff, ein leichtes Gas — überhaupt der leichteste aller Körper —, besitzt die Eigenschaft, in Berührung mit der Luft zu verbrennen. Diese Verbrennung stellt einfach die Verbindung von Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft dar und gibt daher wieder Wasser. Der Sauerstoff ist 16 mal dichter als der Wasserstoff und besitzt die vorherrschende Eigenschaft, mit allen sogen. brennbaren Körpern in Verbindung zu treten, er gibt zu der unter der allgemeinen Bezeichnung der Verbrennung bekannten Erscheinung Anlass.

Der reine Sauerstoff, wie solcher aus dem Wasser gewonnen wird, besitzt ausgesprochen verbrennend wirkende Eigenschaften. In seiner Gegenwart verbrennen alle brennbaren Substanzen mit viel grellerem Licht als in einfacher Luft. Ein halberloschener Holzspahn entzündet sich im reinen Sauerstoff und brennt mit leuchtender Flamme sofort weiter.

Viele Körper, selbst metallische, wenn sie zu Verbindungen mit dem Sauerstoff, d. h. zum Oxydieren neigen, können im reinen Sauerstoff unter Lichterzeugung brennen. So z. B. brennt ein dünner, vorher an einer Lampe erhitzter Eisendraht, in reinen Sauerstoff getaucht, mit greller Flamme und bildet Eisenoxyd.

Die Luft besitzt, jedoch in viel geringerem Masse, die Eigenschaften des Sauerstoffes, weil in ihr etwa 4 Vol. Stickstoffgas, das absolut nicht im stande ist, die Verbrennung zu unterhalten, vorkommen.

Die Atmung der Tiere stellt einfach eine durch den Sauerstoff der Luft bewerkstelligte Oxydation oder eine langsame Verbrennung vor.

Gehen wir zum Schluss auf die Reaktion über. Diese resultiert aus den beiden Vorgängen: Verbindung und Zersetzung. Mischt man z. B. eine Silbernitratlösung mit einer Natriumchloridlösung zusammen, so zersetzen sich beide Körper und die dadurch entstandenen Zersetzungsprodukte ergeben, indem sie sich in anderer Weise verbinden, zwei neue Verbindungen, d. h. Natriumnitrat und Silberchlorid.

In der Chemie wird jeder einfache Körper oder Element mit einem aus dem Anfangsbuchstaben oder aus den zwei ersten Buchstaben seines lateinischen Namens bestehenden Symbol bezeichnet. Dieses Symbol stellt nicht allein den Namen des Körpers selbst, sondern auch ein gewisses Gewicht

desselben dar, d. h. das relative Gewicht seines kleinsten Bestandteiles (Atomgewicht), wobei der als leichtester Körper bekannte Wasserstoff als Einheit dient. Die zusammengesetzten Körper werden durch die Symbole der darin vorkommenden einfachen Körper bezeichnet, und sind am Fusse dieser Symbole Zahlen angeführt, welche das Verhältnis anzeigen, wie oft das vom betreffenden Symbol angegebene Gewicht in der Verbindung vertreten ist.

Das Silbernitrat oder salpetersaure Silber entspricht der Formel:

$$AgNO_3,$$

welche angibt, dass die Verbindung aus Silber, Stickstoff und Sauerstoff besteht.

Da nun das Symbol *Ag* ein Silbergewicht von 108, *N* ein Stickstoffgewicht von 14 und *O* ein Sauerstoffgewicht von 16 vorstellen, so können wir sagen, dass das Silbernitrat aus 108 Gewichtsteilen Silber, 14 Gewichtsteilen Stickstoff und 48 (d. h. 16 × 3) Gewichtsteilen Sauerstoff besteht.

Die Darstellung der Körper durch chemische Formeln bezweckt hauptsächlich eine deutliche kurze Veranschaulichung der chemischen Vorgänge, so dass die Zahl der daran teilnehmenden und der daraus resultierenden Körper sofort erkannt werden können. Die Veranschaulichung der Vorgänge durch chemische Formeln geschieht in Form der sogen. chemischen Gleichungen, wobei links die umzuwandelnden, rechts die resultierenden Körper zu stehen kommen. Nachstehend versinnbildlichen wir mit chemischen Formeln einige der schon angeführten chemischen Vorgänge. Die Verbindung des Eisens mit dem Schwefel wird, wie folgt, veranschaulicht:

$$Fe + S = FeS.$$

Da das Symbol *Fe* ein Eisengewicht von 56 und das Symbol *S* ein Schwefelgewicht von 32 vorstellen, so kann man sagen, dass bei dem Eisensulfit 56 Gewichtsteile Eisen und 32 Gewichtsteile Schwefel miteinander verbunden sind.

Die Verbrennungserscheinung des Kohlenstoffes in der atmosphärischen Luft oder im Sauerstoff wird durch die Formel:

$$C + O_2 = CO_2$$

veranschaulicht. Die Verbindung CO_2 ist ein Gas, welches Kohlensäure oder Kohlensäureanhydrid genannt wird. Dasselbe besteht aus 12 Gewichtsteilen Kohlenstoff (da $C = 12$ ist) und 32 Gewichtsteilen Sauerstoff (16 × 2).

Die Zersetzungserscheinung des Wassers bei hoher Temperatur oder mittels des elektrischen Stromes wird folgendermassen veranschaulicht:

$$H_2O = H_2 + O.$$

Die Reaktion des Silbernitrats und des Natriumchlorids entspricht der Gleichung:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3.$$

Das Symbol *Na* (= 23) bedeutet Natrium, das Symbol *Cl* (= 35,5) das Chlor; *NaCl* ist demnach Natriumchlorid oder Kochsalz.

Wir glauben, dass aus dem über die symbolische Veranschaulichung der Körper und der chemischen Vorgänge Gesagten sich jeder ein annäherndes Bild des Gegenstandes machen kann.

Ausser den Verbindungen, Zersetzungen und Reaktionen gibt es noch eine Kategorie von Vorgängen, die man zu den chemischen Vorgängen rechnen kann, obwohl sie nicht alle Merkmale derselben aufweisen. Es sind dies die allotropischen Zustände. Bei diesen tritt keine Aenderung in der Zusammensetzung des Körpers, sondern nur, mehr oder weniger, in dessen Eigenschaften ein, was als die Folge einer verschiedenartigen Gruppierung der Körperteilchen angesehen wird. Der Phosphor z. B., welcher gelblich aussieht, grosse Entzündlichkeit in Gegenwart der Luft besitzt und für den Organismus sehr giftig ist, wird beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (d. h. auf etwa 150 Grad) oder bei längerem Einwirken der Sonnenstrahlen (in Wasser) in sogen. amorphen Phosphor umgewandelt (amorph, weil er nicht mehr fähig ist, regelmässige Kristalle zu bilden wie der gewöhnliche Phosphor), der rein rot erscheint, weniger entzündlich und gar nicht giftig ist.

Viele andere Körper können allotropischen Umwandlungen unterworfen sein.

Der Sauerstoff — wir wollen noch dieses Beispiel anführen — verwandelt sich unter längerer Einwirkung des elektrischen Stromes in Ozon, welches Gas eine noch grössere oxydierende Wirkung besitzt als der Sauerstoff. Die allotropischen Zustände werden auch mit dem Namen Molekularveränderungen bezeichnet.

Bei den meisten chemischen Prozessen bedarf es der Beihilfe eines physikalischen Agens. Solche sind die Wärme,

die Elektrizität und das Licht. Unzählig sind die durch die Wärme erzeugten Prozesse. Man kann sogar behaupten, dass die Wärme im allgemeinen allein im stande ist, sämtliche zusammengesetzten Körper zu zersetzen.

Allerdings kann dies nicht experimentell nachgewiesen, werden, da in einigen Fällen höhere Temperaturen erforderlich wären, als diejenigen, die man überhaupt mit den zu Gebote stehenden Mitteln erreichen kann. In der Sonne können bei der dort herrschenden enormen Hitze unmöglich zusammengesetzte Körper, sondern nur noch Elemente bestehen, die — wie die Spektroskopie in wundervoller Weise nachgewiesen hat — zum grössten Teil auch auf der Erde vorkommen.

Bei den meisten Verbindungen ist die Wärme zugleich Ursache und Wirkung. So z. B. ist es bei allen Verbrennungen erforderlich, den brennbaren Körper zunächst auf die zu dessen Verbindung mit dem Sauerstoff notwendige Temperatur zu erhitzen; daraufhin brennt derselbe unter erheblicher Wärme-Erzeugung von selbst.

Die chemischen Reaktionen können unter Wärmeverlust oder unter Wärmebildung vor sich gehen. Das ist wohl leicht zu begreifen, da die Reaktionen einen Komplex von Zersetzungen und Verbindungen vorstellen, bei denen, je nachdem die zur Zersetzung der Körper erforderliche Wärme grösser oder geringer ist, als die bei der Entstehung der neuen Verbindungen erzeugte, entweder Wärmeabsorption oder Wärmebildung entstehen wird.

Die Elektrizität zeigt ein der Wärme analoges Verhalten. Es ist wohl bekannt, dass der elektrische Strom im stande ist, eine grosse Anzahl von Substanzen zu zersetzen. Die metallischen Verbindungen, sei es in Lösung oder in geschmolzenem Zustand, können unter mehr oder weniger verschiedenen Umständen durch den elektrischen Strom zersetzt werden.

Der elektrische Funke kann aber auch die Ursache vieler chemischen Verbindungen, namentlich von Gasen, sein. Leitet man z. B. den elektrischen Funken in eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff, so verbinden sich die beiden Gase unter heftigem Knall. Auch die Elektrizität kann, wie die Wärme, die Folge chemischer Reaktionen sein. In allen Fällen entsteht der elektrische Strom infolge chemischer Reaktionen.

Gehen wir nun zu unserem Hauptthema über, d. h. zu den vom Lichte hervorgebrachten chemischen Vorgängen.

Das Licht, wie die Wärme und die Elektrizität, kann sowohl Ursache, als auch Wirkung von chemischen Erscheinungen sein. Das Licht, welches bei allen Verbrennungen entsteht, und welches, wenn die Verbrennungen in reinem Sauerstoff vor sich gehen, ein sehr grelles ist, muss als Folge der Verbindung des brennbaren Stoffes mit dem Sauerstoff angesehen werden. Nicht allein die Sauerstoffverbindungen, sondern auch viele andere können unter Lichterzeugung vor sich gehen. So z. B. verbinden sich viele Metalle (Natrium, Kalium, Eisen, pulverisiertes Antimon u. s. w.), wenn sie in ein, Chlor enthaltendes Gefäss eingeführt werden, unter Wärme- und Lichtentwicklung. Was die Fähigkeit des Lichtes anbelangt, chemische Vorgänge hervorzubringen, so kann man sagen, dass seine Wirkung nicht so allgemein ist, wie diejenige der Wärme.

Es ist aber anzunehmen, dass viele Körper durch das Licht verändert werden können. Allerdings sind nur relativ wenige davon bekannt, da die Wirkung des Lichtes oft eine sehr langsame ist und die hervorgerufenen Modifikationen oft sehr schwer zu konstatieren sind. Dagegen ist bei manchen Körpern die Wirkung des Lichtes eine sehr energische. So z. B. widersteht das reine Chlorsilber, das auf 250 Grad geschmolzen und bei hoher Temperatur verflüchtigt werden kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, nicht dem schwächsten Lichtstrahl des Winters. Dies schwache Licht genügt, um es zu schwärzen, und diese Schwärzung ist — wie wir sehen werden — sonst nichts als eine Zersetzung.

Die chemische Wirkung des Lichtes ist von einigen wichtigen Grundsätzen abhängig.

Diese Grundsätze basieren direkt auf zahlreichen Beobachtungen seitens vieler Gelehrter und wurden durch J. M. Eder in seinem klassischen Handbuche der Photographie zum Ausdruck gebracht.

Der Erörterung dieser Prinzipien werden wir einige Erläuterungen und einige demonstrierende Beispiele folgen lassen, um sie verständlicher zu machen. Einige davon werden jedoch erst nach und nach beim Lesen dieses Handbuches besser aufgefasst werden können.

I. Kapitel.

Die der Lichtwirkung zu Grunde liegenden Prinzipien.

I.

Die Lichtstrahlen jeder Farbe (die ultraroten und ultravioletten mit inbegriffen) können chemische Vorgänge hervorrufen.

Wie wir später bei der Besprechung des Sonnenspektrums ersehen werden, ist das weisse Sonnenlicht nicht einfach, sondern aus einer Reihe verschiedenfarbiger Lichtstrahlen, aus denen das Sonnenspektrum besteht, zusammengesetzt. In dem Sonnenspektrum gibt es nicht nur die für das menschliche Auge wahrnehmbaren, sondern auch andere Strahlen, deren Anwesenheit nur durch chemische oder physikalische Erscheinungen festgestellt werden konnte. Diese nennt man ultrarote und ultraviolette Strahlen.

Alle Strahlen des Spektrums sind im stande, eine chemische Wirkung auszuüben. Bei dem violetten und blauen Licht verbinden sich die beiden Gase Chlor und Wasserstoff zu Salzsäure. Unter direkter Einwirkung der Sonnenstrahlen geht diese Verbindung plötzlich mit Explosion, bei gedämpftem Licht dagegen sehr langsam vor sich. Bei blauem, violettem und ultraviolettem Lichte zersetzt sich das Chlorsilber, wie überhaupt alle Silbersalze. Das Quecksilberoxydul oxydiert an der Luft bei rotem Licht und wird in Quecksilberoxyd, das mehr Sauerstoff enthält und rot aussieht, verwandelt.

Das Cyanin (aus dem Teer gewonnener Farbstoff) entfärbt sich bei gelbem Licht u. s. w.

II.

Die auf einen Körper chemisch wirkenden Strahlen müssen von demselben absorbiert werden. Die chemische Wirkung steht daher im engen Zusammenhang mit der optischen Absorption.

Wenn wir durch einen oder mehrere, vom Licht chemisch modifizierbaren Körper ein Bündel von Lichtstrahlen leiten, so können diese, nachdem sie den oder die Körper passiert, nicht mehr dieselbe, sondern nur eine schwächere Wirkung auf die gleichen Körper ausüben.

Das deutet an, dass diese Lichtstrahlen, welche auf den oder die Körper wirken, von diesen absorbiert (verschluckt) werden.

Eine Mischung von Quecksilberchlorid (Sublimat. corros.) und von Ammoniumoxalatlösung ist stark lichtempfindlich. Unter dem Einfluss des Lichtes wirkt das oxalsaure Ammoniak auf das Quecksilberchlorid reduzierend, indem es dasselbe in Quecksilberchlorür, eine in Wasser unlösliche und daher in Form feinen weissen Pulvers am Boden sich absetzende Substanz umwandelt.

Wenn man aber die Strahlen, welche ein mit solcher Flüssigkeit gefülltes Standgefäss passiert haben, auf einen hinter den ersten gestellten zweiten, dieselbe Flüssigkeit enthaltenden Behälter wirken lässt, so zeigt sich in diesem letzteren kein Niederschlag von Quecksilberchlorür, ein Beweis, dass die Strahlen jede chemische Wirkungskraft auf diese zweite Lösung eingebüsst haben.

Viele andere einfache Versuche bestätigen die Richtigkeit der aufgestellten Behauptungen.

Auf diese Weise wird, mit anderen Worten, festgestellt, dass auf die lichtempfindlichen Körper oder auf die lichtempfindlichen Mischungen nur diejenigen Strahlen, welche absorbiert werden, chemische Umgestaltungen hervorzurufen im stande sind, aber keine anderen.

III.

Die Spektralstrahlen beliebiger Färbung können, je nach Beschaffenheit der lichtempfindlichen Körper, Zersetzungen oder Verbindungen zu stande bringen.

Davy stellte im Jahre 1812 den Grundsatz auf, dass die wenig brechbaren Strahlen des Spektrums, d. h. rote und

gelbe, oxydierend, während die stark brechbaren reduzierend wirken. Mit anderen Worten: auf die unter Lichteinfluss oxydierbaren Körper wirken die roten, während auf die reduzierbaren (zersetzbaren) Körper die violetten Strahlen eine Wirkung ausüben.

Dieses Gesetz ist aber nicht ganz richtig. Wir werden es allerdings in vielen Fällen bestätigt finden, aber nicht allgemein; denn alle Strahlen können Verbindungen und Zersetzungen erzeugen. Die violetten Strahlen, welche die Silberverbindungen zersetzen, befördern dagegen die Oxydation verschiedener organischer Substanzen in weit höherem Masse als die roten Strahlen.

IV.

Bei den metallischen Verbindungen bestätigt es sich, dass das rote Licht im allgemeinen oxydierend, das violette dagegen reduzierend wirkt. Bei den Verbindungen der Metalloïde (einfache, nicht metallische Körper) wirkt besonders das blaue und violette Licht. Bei den organischen Verbindungen wirkt gewöhnlich das violette Licht oxydierend. Die organischen Farbstoffe werden durch die von ihnen absorbierten Lichtstrahlen im höchsten Grade oxydiert und infolgedessen entfärbt.

Das bei Luftzutritt dem roten Licht ausgesetzte schwarze Mercurooxyd (Quecksilberoxydul) oxydiert und verwandelt sich in Mercurioxyd (Quecksilberoxyd), welches rot aussieht. Dieses, dem violetten Licht ausgesetzt, zersetzt (reduziert) sich neuerdings in Mercurooxyd und Sauerstoff.

Die Ferrosalze (Eisenoxydulsalze) oxydieren in Berührung mit der Luft und verwandeln sich in Ferrisalze (Eisenoxydsalze); dieser Vorgang geht bei rotem Licht viel rascher vor sich als bei violettem. Viele Ferrisalze werden dagegen unter dem Einfluss des violetten Lichtes zu Ferrosalzen reduziert.

Wir wiesen darauf hin, dass bei der Entstehung und Zersetzung von Metalloïdverbindungen das blaue und das violette Licht die Hauptrolle spielen. Bei diesem Licht verbindet sich der Wasserstoff mit Chlor, die konzentrierte Salpetersäure wird rot, weil sie sich zu salpetriger Säure und Sauerstoff, während die Jodwasserstoffsäure sich zu Wasserstoff und Jod zersetzt u. s. w.

Unter organischen Verbindungen versteht man alle diejenigen, bei denen das chemische Element Kohlenstoff vorkommt. Dieses Element finden wir in fast reinem Zustand in der Holzkohle, im Graphit und vollkommen rein und kristallisiert im Diamant. Es gibt unzählige organische Verbindungen, von denen viele in der Natur zu finden sind, viele andere wieder künstlich hergestellt werden. Alle aus dem Steinkohlenteer gewonnenen Substanzen, wozu eine grosse Anzahl Farben gehören, sind künstliche organische Produkte.

Bei allen organischen Verbindungen nehmen, ausser Kohlenstoff, noch der Wasserstoff und Sauerstoff, oft auch der Stickstoff (namentlich bei tierischen Produkten) teil; seltener finden sich noch andere Elemente (Schwefel und Phosphor) vor.

Es fragt sich nun:

Wie kommt es, dass eine so geringe Anzahl Elemente eine so unendliche Anzahl von Verbindungen ergeben, während mit allen übrigen Elementen (wenig mehr wie 60) nur eine relativ geringe Anzahl derselben erzeugt werden können?

Dieses verdankt man der merkwürdigen Eigenschaft des Kohlenstoffes, bei den Verbindungen nicht allein in verschiedenen Verhältnissen, sondern auch in verschiedener Art und Weise teilzunehmen.

Viele organische Verbindungen zersetzen sich bei Luftzutritt viel rascher am Lichte (namentlich beim violetten Licht) als im Dunkeln. Zum Beispiel: Aether, Aldehyd, Blausäure, Terpentinöl, Pflanzenöle, Tierfette u. s. w. Das Judenpech (Asphalt), welches aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht (Kohlenhydrat), wird unter dem Lichteinfluss derart modifiziert, dass es in verschiedenen Flüssigkeiten (Terpentinöl, Benzin, Lavendelöl u. s. w.) unlöslich wird. Darauf beruht eine Photogravuremethode.

Die natürlichen und die künstlichen organischen Farbstöffe werden mehr oder weniger alle unter dem Einfluss des Lichtes von der Luft oxydiert: deswegen neigen sie zur Entfärbung.

Diese Eigenschaft wurde früher (vor der Anwendung des Chlors und der Hypochloride) zum Bleichen der rohen Leinwand benutzt. Zu diesem Zwecke wurde dieselbe in noch nassem Zustand wochenlang der Sonne ausgesetzt, bis sie durch die gleichzeitige Luft- und Lichtwirkung vollständig gebleicht war.

Die künstlichen, aus Steinkohlenteer gewonnenen Farbstoffe unterliegen im allgemeinen stark dem Einfluss des Lichtes. Aus diesem Grunde verlieren die mit Teerfarben gefärbten Gewebsstoffe in relativ kurzer Zeit ihre Brillanz. Ebenso bleichen auch die mit Anilinfarben gefärbten photographischen Papiere unter dem Lichteinfluss aus.

Die auf die Farbstoffe am stärksten wirkenden Strahlen sind die von denselben absorbierten. Bei zahlreichen Farbstoffen ist die absorbierte Lichtfarbe zugleich die Komplementärfarbe des Farbstoffes selbst (siehe weiter über die Komplementärfarben).

Es ist übrigens Tatsache, dass die energischeste chemische Wirkung durch die absorbierten Strahlen ausgeübt wird, was nicht nur bei den Farbstoffen, sondern überhaupt bei allen Körpern der Fall ist.

Alle Körper, sowohl die festen, als die flüssigen und gasförmigen, besitzen die Eigenschaft, nur bestimmte Strahlen des Spektrums zu absorbieren. Diese Absorption ist nur eine Umgestaltung der Bewegung. Wenn die Körper nun also, laut photographischer Ausdrucksweise, lichtempfindlich sind, so verdankt man die chemischen Umgestaltungen nur den absorbierten Strahlen.

Das vorher Erwähnte wird später noch ausführlicher behandelt.

V.

Die Empfindlichkeit der Körper für die von denselben nicht absorbierten Strahlen kann durch Zusatz von Substanzen, welche fähig sind, diese Strahlen zu absorbieren, merklich erhöht werden.

Das Bromsilber, welches für die blauen und violetten Strahlen, die es absorbiert, empfindlich, dagegen für die gelben und roten Strahlen fast unempfindlich ist, kann auch für diese letzteren empfindlich gemacht werden, indem man ihm Substanzen zusetzt, welche diese Strahlen absorbieren.

Auf diesem sogen. Vogelschen Prinzip basiert die Herstellung der orthochromatischen, d. h. für alle Farben empfindlichen Platten. Die dem Bromsilber zugesetzten Substanzen sind gewöhnlich aus dem Teer gewonnene Farbstoffe. Diese Substanzen nennt man optische Sensi-

bilisatoren. Auf diese werden wir bei der Besprechung des orthochromatischen Prozesses zurückkommen.

Die Anwendung von optischen Sensibilisatoren scheint jedoch nicht für alle Fälle geeignet, denn die Empfindlichkeit einiger Substanzen für bestimmte Strahlen kann dadurch nur in geringem Masse mittels der optischen Sensibilisatoren erhöht werden. Dieses trifft z. B. für die Ferriverbindungen zu.

Bis jetzt, kann man sagen, ist es nur bei den Silbersalzen gelungen, die optischen Sensibilisatoren zur Erzeugung des latenten Bildes zu benutzen.

VI.

Die Zersetzung durch das Licht geht viel rascher und viel vollständiger vor sich, wenn eine Substanz gegenwärtig ist, welche die Fähigkeit besitzt, eines der Zersetzungsprodukte an sich zu ziehen.

Das Ferrichlorid (Eisenchlorid) ist für sich allein sehr wenig lichtempfindlich; seine Zersetzung in Ferrochlorid und Chlor geschieht nur in minimalem Masse.

Das kommt von der Neigung des frei werdenden Chlorgases, sich mit dem Ferrochlorid wieder zu verbinden; diese Tendenz wird durch die Wirkung der roten Strahlen unterstützt; dadurch wird das Fortschreiten der Zersetzung erheblich erschwert. Wenn wir aber das frei werdende Chlor nach und nach ausscheiden, so ist es klar, dass die Zersetzung, welche kein Hindernis mehr findet, leichter vor sich gehen muss. Werden also dem Ferrichlorid gewisse Substanzen zugesetzt, wie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, welche geeignet sind, sich mit dem frei werdenden Chlor zu vereinigen, so erhöht sich die Lichtempfindlichkeit des genannten Salzes ganz merklich.

Das Chlorsilber, welches ohnehin viel empfindlicher ist als Ferrichlorid, wird noch viel empfindlicher, wenn Substanzen zugesetzt werden, welche fähig sind, das bei dessen Zersetzung entstehende Chlor an sich zu fesseln. In der Praxis verwendet man zu diesem Zweck Ammoniak, Kaliumnitrit und häufiger noch Silbernitrat oder Silbercitrat; diese beiden letzteren verbinden sich mit dem frei werdenden Chlor zu Chlorsilber, welches wieder vom Lichte zersetzt wird. Auf

diese Weise erzielt man nicht nur die leichtere Zersetzung, sondern auch eine grössere Intensität.

Solche Substanzen, welche behufs Absorption eines der durch Licht bewirkten Zersetzungsprodukte den lichtempfindlichen Körpern zugesetzt werden, nennt man chemische Sensibilisatoren. Siehe unsere Studien über die chemischen Sensibilisatoren im Anhang zu diesem Band.

VII.

Das Verhalten am Licht ändert sich mit dem Reinheitsgrad der empfindlichen Substanz, mit deren physikalischem Zustand, mit ihrer Verteilung und eventuell (bei den Silberpräparaten) mit der Entwicklungsart des latenten Bildes.

Die Reinheit des lichtempfindlichen Präparates spielt bei der Empfindlichkeit desselben eine grosse Rolle. Ein Chlorsilber, welches Spuren von Kaliumchlorid enthielte, würde viel weniger empfindlich sein als in reinem Zustand.

Viele Substanzen (namentlich die Ferriverbindungen) sind im feuchten Zustand viel empfindlicher.

Der physikalische Zustand eines Körpers hat auf dessen Lichtempfindlichkeit einen wesentlichen Einfluss; die geschmolzenen oder gelösten Körper besitzen eine andere Lichtempfindlichkeit als die im festen Zustand. So ist z. B. das Ferricyankalium in Kristallform fast unempfindlich gegen das Licht, während seine Lösungen in destilliertem Wasser relativ sehr empfindlich sind.

Das mit Silberpräparaten und durch sehr kurze Expositionen am Licht gewonnene latente Bild (siehe das Kapitel über das latente Bild) kann durch entsprechende Wahl des Entwicklers in verschiedenen Intensitätsgraden und in verschiedenartiger Färbung hergestellt werden; dies wird jedoch im Folgenden näher erörtert werden.

II. Kapitel.

Das natürliche Licht.

Wellenbewegung. — Bewegung an der Wasseroberfläche durch einen hinein fallenden festen Körper. — Das Licht ist eine im Aether sich fortpflanzende Wellenbewegung. — Das Sonnenspektrum. — Farben, aus denen es zusammengesetzt ist. — Ultraviolette und ultrarote Strahlen. — Die chemischen Wirkungen sind besonders von den, grösserer Brechung unterworfenen Strahlen erzeugt.

Der wichtigste Faktor der photographischen Kunst ist das Licht. Es ist daher für jeden, der sich mit der Photographie befasst, sehr wichtig, dies wunderbare Agens näher kennen zu lernen.

Nach den glänzenden Versuchen Fresnels unterlag es keinem Zweifel mehr, dass das Licht eine Wellenbewegung sei. Später entdeckte Professor Lippmann auf Grund der Fresnelschen Theorie das wundervolle Verfahren der interferenziellen Farbenphotographie, wodurch die Theorie Fresnels unwiderruflich bestätigt wurde. Da nicht jeder wissen kann, was Wellenbewegung ist, halten wir es für notwendig, eine Erklärung darüber zu geben.

Kein anderes Beispiel passt so gut für unseren Fall, als das schon allseitig ausgebeutete des auf einen ruhigen Wasserspiegel fallenden Steines; beobachten wir nun diesen einfachen Versuch aufmerksam.

Es entsteht eine ganze Reihe konzentrischer Kreise, deren Mittelpunkt die Berührungsstelle des Steines mit dem Wasser bildet und welche vom Mittelpunkte aus immer breiter und undeutlicher werden, bis sie ganz aufhören. Dem oberflächlichen Beobachter scheint es, dass diese Wellen immer breiter werden, weil sie sich in fortschreitender Bewegung befinden. In Wirklichkeit ist es aber nicht so; um sich davon zu überzeugen, genügt es, einen kleinen Schwimmer auf dem Wasserspiegel schwimmen zu lassen; derselbe wird wohl beim Durchziehen der Wellen auf und nieder bewegt werden, wird jedoch keine Ortsveränderung erleiden.

Diese eigenartige Bewegung, welche sich in Form von Erhöhungen und Vertiefungen fortpflanzt, nennt man Wellenbewegung. Wenn zwei solche Wellenbewegungen sich kreuzen

(was man durch Fallenlassen von zwei Steinen an zwei verschiedenen Stellen erzeugen kann), so wird man Stellen beobachten können, wo zwei in derselben Richtung fortschreitende Bewegungen zusammentreffen; treten hier zwei Erhöhungen oder zwei Vertiefungen zusammen, so wird eine grosse Erhöhung oder Vertiefung daraus resultieren; tritt dagegen eine Erhöhung und eine Vertiefung zusammen, so wird die Welle natürlicherweise abgeschwächt und mitunter ganz aufgehoben.

Auch die Fortpflanzung des Schalles beruht auf einer Wellenbewegung. Der Schall entsteht durch die Schwingungen der Körperteilchen und pflanzt sich in irgend ein festes, flüssiges oder gasförmiges, aber elastisches Medium fort. Die Fortpflanzung des Schalles durch die Luft geschieht infolge einer Reihe abwechselnd kondensierter und verdünnter Luftschichten oder sphärischer Wellen, welche in der Luft selbst entstehen.

Ein in einem luftleeren Raume schwingender und auf nicht elastischer Unterlage (Baumwolle) ruhender Körper gibt keinen durch das menschliche Ohr wahrnehmbaren Ton, was durch Experiment leicht zu konstatieren ist.

Bei dem Zusammentreffen von zwei Schallwellen wird entweder eine Schallvermehrung oder eine Schallverminderung stattfinden, je nachdem die zusammentreffenden Wellen gleichwertig (d. h. beide kondensiert oder beide verdünnt) oder von verschiedener Art sind.

Damit der Ton eines schwingenden Körpers für das Ohr vernehmbar wird, darf die Anzahl der Schwingungen nicht unter 16 und nicht über 30000 in der Sekunde betragen.

Wie bereits erwähnt, ist auch das Licht eine im Aether, ähnlich wie der Schall in der Luft, sich fortpflanzende Wellenbewegung.

Dieser dem Lichte als Fortpflanzungsmittel dienende Aether ist ein Fluidum ohne Gewicht, welches den ganzen unendlichen Himmelsraum und die unendlich kleinen Zwischenräume der Moleküle in den Körpern ausfüllt. Das Bestehen dieses Fluidums ist allerdings nicht direkt nachgewiesen, man ist aber durch eine grosse Anzahl von physikalischen Tatsachen zu deren Annahme berechtigt.

Die Wellenbewegung, nach welcher die Fortpflanzung des Lichtes im Aether vor sich geht, weicht von derjenigen des Schalles durch die Luft, sowohl hinsichtlich der Geschwindigkeit, als auch hinsichtlich deren Wellenlänge ab. Während die

Schallgeschwindigkeit 333 m in der Sekunde beträgt, bewegt sich das Licht mit einer Geschwindigkeit von 309600 km in der Sekunde (das Sonnenlicht braucht 8 Minuten, um bis zu uns zu gelangen). Die grössten Lichtwellen betragen $^1/_{1300}$ mm.

Das von der Sonne her kommende weisse Licht ist nicht einfach, sondern aus verschiedenfarbigen einfachen Lichtern zusammengesetzt. Die Zersetzung des weissen Lichtes in seine Bestandteile kann man durch ein Glasprisma, durch das man die Sonnenstrahlen leitet, bewerkstelligen.

Fängt man diese Strahlen beim Heraustreten aus dem Glasprisma auf einem weissen Schirm auf, so wird man einen Streifen prächtiger Farben sehen, der das Sonnenspektrum vorstellt.

Aehnlich wie die Verschiedenheiten des Schalles von der Anzahl der Schwingungen des tönenden Körpers und der Luft bedingt sind, ändert das Licht seine Farbe je nach Anzahl der Schwingungen im Aether.

Die sichtbaren Farben des Spektrums sind folgende: Violett, Indigo, Blau, Grün, Gelb, Orange und Rot. Das Violett nennt man die am stärksten brechbare Farbe, weil sie am weitesten von dem einfallenden weissen Strahle entfernt ist. Rot ist am wenigsten brechbar.

Wir sagten, dass die Verschiedenheit der Farben von der Anzahl der Schwingungen im Aether abhängt. Da nun die Schwingungen einer Wellenbewegung entsprechen, so ist es ganz natürlich, dass bei denjenigen Farben, denen eine grössere Anzahl Schwingungen entspricht, die Welle auch kürzer sein muss. Die Wellenlänge ist für das Violett am kleinsten, für das Rot am grössten, weil bei deren Schwingungszahlen das umgekehrte Verhältnis besteht.

Ausser den schon aufgezählten zahlreichen Analogieen zwischen der Wellenbewegung des Schalles und des Lichtes erwähnen wir noch folgendes.

Sowohl die Töne, wie die Lichtstrahlen, welche auf zu grosser oder zu geringer Anzahl Schwingungen beruhen, sind auf die Organe unseres Körpers wirkungslos.

Neben den roten und den violetten gibt es im Spektrum noch andere Strahlen, die ultraroten und die ultravioletten, welche sich nur durch die hervorgerufenen Wirkungen kund geben, die aber für das menschliche Auge unsichtbar sind.

Wie im Anfange gesagt, üben die meist brechbaren Strahlen des Spektrums, d. h. Indigo, Violett und Ultraviolett,

die höchste chemische Wirkung aus. Diese sind daher die besten Freunde des Photographen; diese belichten ihm die Platte, aus der er durch die Entwicklung das Negativ erhält, diese schwärzen ihm die Papiere des positiven Bildes. Während nun die roten Strahlen die Uebertragung der Wärme auf die Erde vermitteln, befördern oder rufen die violetten Strahlen die chemischen Wirkungen bei den Pflanzen und Tieren hervor, und alle zusammen tragen zur Erhaltung des Lebens auf unserm Planeten bei.

III. Kapitel.

Farben und gefärbtes Licht.

Farbe der Körper. — Ursachen der Farbenentstehung. — Farben, die der Zersetzung des Lichtes zuzuschreiben sind. — Durch die Interferenz hervorgerufene Farben. — Farben, welche durch die Absorption entstehen. — Unterschied zwischen gefärbtem Licht und Farben. — Komplementärfarben.

Die Farben eines Körpers können wir aus verschiedenen Ursachen empfinden. Das prächtige Farbenspiel des Diamanten wird durch die Brechung des Lichtes hervorgerufen, welches denselben durchdringt. Wir wissen, dass das Licht beim Passieren eines durchsichtigen Körpers mit nicht parallelen Flächen in die verschieden gefärbten Lichtstrahlen zerlegt wird, aus welchen dasselbe besteht. Auch der Regenbogen zeigt sich uns unter ähnlichen Verhältnissen; in diesem Falle ist der brechende Körper durch die Regentropfen gebildet, auf welche die Sonnenstrahlen schief auffallen und durch welche sie zerlegt passieren.

Gehen wir nun zu den durch die Interferenz hervorgerufenen Farben über. Lichtinterferenz nennt man diejenige Wirkung der einfachen oder zusammengesetzten Lichtarten aufeinander, durch welche entweder die Dunkelheit oder Lichter von verschiedenen Farben entstehen können.

Die Erscheinungen der Interferenz können eine zutreffende Erklärung finden, wenn wir an dem Grundsatze festhalten,

die Entstehung des Lichtes sei einer Wellenbewegung des Aethers zuzuschreiben. Gerade so, wie die Wellen auf dem Wasserspiegel, wenn sie aneinander stossen, je nach ihrer Form zu grösseren oder kleineren Wellen Anlass geben, so können auch die Lichtwellen im Aether bei ihrem Zusammentreffen, je nach Umständen, sich zu einem verschiedenartigen Wellensystem umgestalten, dem eine andere Farbe entspricht.

Das auf die Oberfläche mancher Körper, wie z. B. Perlmutter, fallende weisse Licht wird zum Teil sofort, zum Teil erst nach Passieren einer ganz dünnen Schicht des Körpers reflektiert.

Das diese so ungemein dünne Schicht passierende Licht wird natürlicherweise dem anderen, direkt reflektierten Lichte gegenüber etwas verspätet sein; wenn nun diese Verspätung eine halbe Wellenlänge oder eine ungerade Anzahl halber Wellenlängen beträgt, so werden die zwei entgegengesetzten Wellensysteme derart aufeinander wirken, dass sie ein Licht von anderer Farbe erzeugen.

Solchen Interferenzerscheinungen verdanken eben viele Insekten, Fische, Vögel, gewisse Glasarten, gewisse Metalle, wenn sie sich mit einer leichten Oxydschicht überziehen, so z. B. der Stahl und das Blei, ihre prächtig schillernden Farben.

Gewöhnlich kommt aber die Farbe der Körper von der Absorption her. Das weisse Licht, welches auf die Oberfläche der Körper gelangt, dringt durch eine dünne Schicht hindurch und verliert da die eine oder andere Farbe, so dass es in einer Farbe wieder heraustritt, auf welche der Körper keine absorbierende Wirkung ausüben konnte. Gewisse Körper absorbieren sämtliche Farben des weissen Lichtes und erscheinen daher für das Auge schwarz. Andere absorbieren wieder keine der Farben und zeigen sich daher weiss.

Die Farbe der Körper variiert je nach dem physikalischen Zustande und je nach dem Aggregatzustand.

Die fein gepulverten Körper weisen meistens eine andere Färbung als in festem Zustande auf. Das Silber ist z. B. in festem Zustande glänzend weiss, während es in feinster Verteilung, wie es bei den negativen Bildern auf Bromsilber-Gelatineplatten der Fall ist, tiefschwarz erscheint. Im flüssigen oder geschmolzenen Zustande haben die Körper auch oft eine andere Farbe als in fester Form.

Nun erscheint es sehr wichtig, festzustellen, nach welchem Grundsatz man die Farben klassifizieren kann. Man muss

vor allem die einfachen und die zusammengesetzten Farben unterscheiden. Einfach sind die Spektralfarben, zusammengesetzt diejenigen, welche aus zwei oder mehreren derselben resultieren.

Viele betrachten Rot, Blau und Gelb als die drei Grundfarben; das ist nicht genau, weil mit diesen drei Farben allein nicht alle zusammengesetzten Farben erhalten werden können, wie mit den einfachen Spektralfarben. Als Grundfarben sind daher nur die Spektralfarben anzusehen, während Gelb, Blau, Rot nur annähernd alle von den Spektralfarben zu erhaltenden zusammengesetzten Farben ergeben können. Das heute so beliebte photographische Dreifarbenverfahren beruht auf der Möglichkeit, mit den genannten drei Farben alle Nuancen zu erhalten, wie sie für das Auge annähernd genau sind. Die einfachen Farben nennt man satt, wenn sie genau den einfachen Spektralfarben entsprechen und nicht mit Weiss gemischt sind. Durch Mischung mit Weiss werden die Spektralfarben blasser, und zwar um so verdünnter und blasser, je grösser der Gehalt an Weiss ist.

Werden die einfachen Spektralfarben dagegen mit Schwarz versetzt, so vertiefen sie sich, und man kann in analoger Weise wie durch Zusatz von Weiss eine unendliche Farbenskala erzielen.

Der Umstand, dass das weisse Licht das Resultat mehrerer einfacher, verschieden gefärbter Lichtstrahlen ist, lässt darauf schliessen, dass, wenn man einfaches Licht von verschiedener Farbe untereinander mischt, das resultierende Licht um so heller erscheint, je grösser die Anzahl der gemischten einfachen Farben ist, da man sich immer mehr dem weissen Lichte nähert.

Das Gegenteil geschieht bei den Mischungen farbiger Pigmente. Bei den Pigmenten ist die Farbe durch Absorption einiger das weisse Licht bildenden Farben erzeugt; mischt man daher mehrere Pigmente zusammen, von denen jedes für sich die eine oder andere Farbe dem weissen Lichte entziehen, so erscheint die Mischung um so dunkler, je grösser die Anzahl der darin vorkommenden Pigmente ist, und man wird sich eher dem Schwarz als dem Weiss nähern.

Aus dem Umstande, dass die Färbung der Körper im allgemeinen durch Absorption einiger Elemente des dieselben beleuchtenden Lichtes gegeben ist, sei es das weisse Sonnenlicht, oder irgend eine künstliche Lichtquelle, ist es ganz folgerichtig, dass ein künstliches, vom Sonnenspektrum stark abweichendes

Licht den Körpern auch ein anderes Aussehen, als sie beim Tageslichte haben, verleihen wird. So erscheinen die Gegenstände z. B. beim Gas-, Petroleum- und Kerzenlichte, welche an blauen und violetten Strahlen sehr arm sind, anders gefärbt als bei Tage. Es ist klar, dass ein dunkelblau oder dunkelviolett gefärbter Körper bei Gaslicht fast schwarz erscheinen wird, da er alle Strahlen des Spektrums, mit Ausnahme der blauen und violetten, welche zum Auge gelangen, absorbiert; bei dem an violetten und blauen Strahlen sehr armen Gaslichte erscheint er daher tiefblau oder violett, ja fast schwarz gefärbt.

Wenn ein Körper von einem monochromen Lichte (d. h. von einer einfachen Spektralfarbe) beleuchtet wird, so kann es vorkommen, dass er entweder dieses Licht absorbiert, oder dass er dasselbe reflektiert; im ersten Falle wird er schwarz aussehen, im zweiten Falle wird er die Farbe des monochromen Lichtes zeigen. Daher kommt es eben, dass in der rot beleuchteten Dunkelkammer des Photographen manche Gegenstände, die in Wirklichkeit anders gefärbt sind, schwarz aussehen, während die roten, oder die, bei denen Rot ein Bestandteil ihrer Farbe ist, rot aussehen.

Das elektrische Bogenlicht ist die dem Sonnenlichte am nächsten stehende Lichtquelle, weshalb die damit beleuchteten Körper ihre Farbe nicht wesentlich verändern.

Die Farbenwirkung der Körper auf das Auge hängt ausserdem noch von der Kontrastwirkung ab. Wird ein farbiger Körper mit einem zweiten, anders gefärbten, zugleich oder nachher gesehen, so zeigt er sich dem Auge etwas anders, als wenn er ganz allein gesehen würde.

Die Farbentheorie ist sehr ausgedehnt; wir haben uns bloss auf die Hauptpunkte beschränkt, welche uns vor allem interessieren. Die Kenntnis der gegebenen Erklärungen ist aber für die Theorieen, welche in den folgenden Kapiteln zur Behandlung gelangen, unentbehrlich.

IV. Kapitel.

Künstliche, wenig aktinische Lichtquellen.

Welchem Umstande ist die Lichterzeugung zuzuschreiben? — Die Lichterzeugung beeinträchtigt die Wärmewirkung. — Studium der gebräuchlicheren künstlichen Lichtquellen. — Das Glühen der Kohle und die Ursache der Leuchtkraft. — Wie wird die Leuchtkraft erhöht und geschwächt? — Aktinische Wirkung.

Das von den brennbaren Körpern erzeugte Licht wird durch die hohe Temperatur erzeugt, welche bei deren Verbindung mit dem Sauerstoffe der Luft entsteht. Es ist jedem bekannt, dass ein auf relativ hohe Temperatur erhitzter Körper in sogen. glühenden Zustand gebracht wird, und dass dieser dann Licht entwickelt. Die niedrigste Temperatur, mittels welcher die verschiedenen Körper zum Glühen gebracht werden können, ist für jeden einzelnen Körper sehr verschieden; auch die Farbe des dabei entstehenden Lichtes ist sehr verschieden. Im allgemeinen kann man aber sagen, dass über eine gewisse Temperatur hinaus alle Körper weisses Licht für das Auge entwickeln.

Die Lichterzeugung geht natürlich auf Kosten der Wärmemenge, welche bei der Verbrennung ohne Lichterzeugung entstehen könnte. Das Eisen, bei dem die Oxydation in der feuchten Luft langsam vor sich geht, muss daher eine grössere Wärmemenge erzeugen, als wenn es in reinem Sauerstoffe brennt; die dabei entstehende Verbindung ist in beiden Fällen vollkommen die gleiche, d. h. Ferrioxyd; im zweiten Falle, wo der Oxydationsvorgang sehr rasch vor sich geht, wird auch die Wärme in viel kürzerer Zeit entwickelt, wodurch eben die Temperatur auf eine Höhe gebracht wird, bei der das Ferrioxyd zum Glühen kommt. Infolgedessen tritt die Umgestaltung eines, allerdings kleinen Teiles Wärme in das andere physikalische Agens Licht ein. Bei den gebräuchlichen künstlichen Lichtquellen, wie das Kerzen-, Petroleum- und Gaslicht, ist die zum Glühen gelangende und Licht spendende Substanz der Kohlenstoff. Die Kerze besteht aus Stearinsäure, welche reich an Kohlenstoff ist, und auch Wasserstoff und Sauerstoff enthält; das Petroleum und das Leuchtgas bestehen ausschliesslich aus Kohlenstoff und Wasserstoff (Kohlenhydrate).

Was geschieht nun, wenn man eine Petroleumlampe anzündet? Das Petroleum, womit der Docht getränkt, wird beim

Anzünden auf eine Temperatur gebracht, bei der seine Verbindung mit dem Sauerstoff und Wasserstoff der Luft, d. h. dessen Verbrennung, ermöglicht ist. Da nun aber der gegenwärtige Sauerstoff ungenügend wird, um den ganzen Kohlenstoff und Wasserstoff zu verbrennen, so wird nur der Wasserstoff, als leichter brennbar, sich mit dem Sauerstoff zu Wasser verbinden, während ein Teil des Kohlenstoffes zu Kohlensäureanhydrid verbrennen wird; der Rest wird in feinster Verteilung ausgeschieden und bei der vorhandenen, ziemlich hohen Temperatur zum Glühen gebracht, wodurch eben die Leuchtkraft entsteht. Dieselben Teilchen, welche das Licht erzeugen, bilden auch den Rauch. Das für das Petroleum Gesagte gilt auch für die Verbrennung jeder anderen organischen Substanz: Papier, Holz oder dergl.

Bei dem Leuchtgase geschieht dasselbe, und in der Tat, wenn man in den Mittelpunkt einer Gasflamme einen Luftstrom leitet, wie dieses bei der Bunsenschen Lampe geschieht, so verliert die Flamme ihre Leuchtkraft zum grössten Teil, da kein Kohlenstoff mehr ausgeschieden wird, sondern durch den herbeigeführten neuen Sauerstoff vollständig zur Verbrennung gelangt; die Flamme verliert also ihre Leuchtkraft, entwickelt aber eine grössere Wärme, da die Verbrennung der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff eine vollständige ist.

Nach neueren Erfahrungen soll aber die Gasflamme der Entstehung einer gewissen Menge von Acetylengas ihre Leuchtkraft verdanken. Das Acetylen ist eine endothermische Substanz und zersetzt sich daher mit grosser Leichtigkeit in seine Bestandteile Wasserstoff und Kohlenstoff unter Wärmebildung, was in der lichtstärksten Zone der Flamme vor sich geht.

Das Licht des glühenden Kohlenstoffes ist auf Grund des oben erwähnten Prinzips um so intensiver und weisser, je höher die Temperatur steigt; auf Grund dieses Prinzips hatte man versucht, vor Einführung der Glühstrümpfe das sonst gelbliche, unangenehme Gaslicht zu verbessern. Den Zweck, die Temperatur der Gasflamme und dadurch ihre Leuchtkraft zu erhöhen, erreichte man durch Erhitzen des Gases vor dessen Entzündung, indem man zu diesem Zweck die relativ grosse Menge Wärme ausnutzte, welche die hauptsächlich aus Wasserdämpfen und Kohlensäure bestehenden Verbrennungsprodukte des Gases abzutreten im stande sind. Die Gasleitung wird von solchen Körpern, die Wärme abgeben, umhüllt und da somit das Gas schon bei ziemlich

hoher Temperatur aus der Oeffnung heraustritt, so verbrennt es mit viel hellerer Flamme.

Die bis hierher besprochenen künstlichen Lichtquellen, d. h. solche, die durch Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen entstehen, sind sehr arm an aktinischen, dagegen reich an gelben Strahlen. Wenn auch eine Bromsilber-Gelatineplatte bei direkter Exponierung durch eine Kerzen-, Petroleum- oder Gasflamme sehr rasch verändert werden kann, so würde eine bei solcher Beleuchtung mit der photographischen Kamera gemachte Aufnahme nur mit einer relativ sehr langen Expositionszeit gelingen. Das Gasglühlicht (System Auer) ist bedeutend aktinischer.

V. Kapitel.

Aktinische künstliche Lichtquellen. Elektrisches Licht.

Was versteht man unter aktinischen Lichtquellen? — Die Aktinität steht in keinerlei Zusammenhang mit der Leuchtkraft. — Elektrisches Glühlicht. — Elektrisches Bogenlicht. — Dessen Erzeugung und Verhalten. — Oberflächliche Beantwortung der Frage: Warum ist ein gegebener Körper lichtempfindlich? — Wirkung des elektrischen Bogenlichtes auf die Pflanzen. — Elektrische Beleuchtung der Aufnahme- und Reproduktionslaboratorien.

Unter der Bezeichnung künstliche aktinische Lichtquellen versteht man solche Lichtquellen, welche im stande sind, bei der Hervorrufung von chemischen Erscheinungen gewissermassen das Sonnenlicht zu ersetzen. Viele Lichtquellen besitzen diese Eigenschaft; ihre Energie bei der Erzeugung von chemischen Erscheinungen, oder, um den wissenschaftlichen Ausdruck zu gebrauchen, deren aktinische Kraft ist bei den einzelnen Lichtquellen sehr verschieden. Die aktinische Kraft eines Lichtes steht in direktem Verhältnis zu der Anzahl der darin enthaltenen blauen, violetten und ultravioletten Strahlen.

Ein nur aus den drei genannten Strahlenarten bestehendes Licht würde dem Auge sehr wenig lebhaft erscheinen, da es

die Farbe der blauen und violetten Strahlen sehr dunkel, die ultravioletten überhaupt gar nicht empfindet. Es ist daher leicht begreiflich, dass die Aktinität eines Lichtes gar nichts mit dessen Helligkeit und Lebhaftigkeit zu tun hat. Die roten und gelben Strahlen erscheinen dem Auge als die hellsten und lebhaftesten, vermögen dagegen in viel geringerem Masse chemische Erscheinungen hervorzurufen. Das bei der Verbrennung des Kohlenoxydgases entstehende Licht ist bläulich und für das Auge kaum sichtbar; das Gaslicht ist etwa 200 mal heller und lebhafter als jenes; dessen ungeachtet ist die Aktinität des Gaslichtes kaum doppelt so gross, wie die des Kohlenoxydlichtes. Wir wollen uns nun mit den verschiedenen Lichtquellen befassen. Beginnen wir mit dem elektrischen Lichte.

Wir unterscheiden zwei Arten elektrischen Lichtes: das elektrische Glühlicht und das elektrische Bogenlicht. Bei dem elektrischen Glühlichte kommt die Eigenschaft des elektrischen Stromes zur Geltung, bei hoher Spannung den in einem vollkommen luftleeren Glasbehälter enthaltenen, aus leitungsfähiger Substanz hergestellten feinsten Faden zum Glühen zu bringen. Jeder, noch so gute elektrische Leiter bietet dem elektrischen Strome einen gewissen spezifischen Widerstand, der um so grösser ist, je kleiner der Durchmesser der Leitung wird. Bei den elektrischen Glühlampen verwendet man sehr dünne Platin- oder Kohlendrähte, welche, entsprechend gebogen, in eine luftleere Glasbirne gebracht werden.

Der grosse Widerstand des feinen Drahtes ist die Ursache der bedeutenden Wärme-Erzeugung, wodurch der Draht selbst zum Glühen kommt. Wie wir im vorhergehenden Kapitel erwähnten, entsteht das Licht infolge des Glühendwerdens einer stark erhitzten Substanz; dasselbe gilt auch für das elektrische Licht. Bei den mit dem Feuersteine durch Schlag erzeugten Funken wird die Bewegung in Licht verwandelt; durch den Widerstand und die Reibung des auf den Feuerstein schlagenden Stahles erhöht sich die Temperatur derart, dass die ungemein feinen Stahlpartikel, welche dabei abspringen, verbrennen. Bei dem elektrischen Glühlichte entsteht durch den, dem Strome gebotenen Widerstand Licht und Wärme; die elektrische Energie verwandelt sich in Wärme- und Lichtenergie.

Das elektrische Glühlicht hat für die Photographie geringere Bedeutung, da seine Aktinität zu gering ist. Bedeutender ist

das elektrische Bogenlicht, welches sehr verschiedene Verwendung in der Photographie gefunden hat.

Das elektrische Bogenlicht basiert auf einer etwas anderen Grundlage als das Glühlicht. Das Bogenlicht entsteht bei jedesmaliger Entfernung zweier Kohlenstifte auf einige Centimeter (aus fest gepresster, grosse Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom besitzender Kohle hergestellt), durch die vorher ein elektrischer Strom mit hoher Spannung geleitet wird. Diese Unterbrechung bringt einen grossen Widerstand an den Kohlenspitzen hervor, wodurch bei der ungemein grossen Wärmebildung dieselben zum Glühen gebracht werden. Das Licht entsteht nicht bloss an den Kohlenspitzen, sondern es bildet sich förmlich ein Lichtbogen zwischen denselben. Der genannte Lichtbogen entsteht durch den fortgesetzten Uebergang von glühenden Kohlenteilchen von einem Pole zum anderen, welche bei der herrschenden enormen Temperatur eine bedeutende Leuchtkraft erhalten und ein weisses, grelles, für das Auge unerträgliches Licht ringsherum verbreiten.

Ungeachtet des für das Auge weissen Aussehens des Bogenlichtes weicht sein Spektrum von dem des Sonnenlichtes ziemlich bedeutend ab; es enthält allerdings eine grosse Anzahl aktinischer Strahlen, aber bei weitem nicht alle jene des Sonnenlichtes, und so gross auch seine Energie zur Erzeugung chemischer Erscheinungen ist, so steht dieselbe doch der des Sonnenlichtes weit nach.

Das elektrische Bogenlicht hat nicht allein einen grossen Einfluss auf die empfindlichen Platten, es ist auch im stande, chemische Erscheinungen grösserer Bedeutung hervorzurufen, zu deren Erzeugung eine grosse Anzahl aktinischer Lichtstrahlen absorbiert und in chemische Energie verwandelt werden müssen.

Hier bietet sich uns Gelegenheit, zu erklären, warum ein Körper lichtempfindlich ist, während ein anderer es nicht ist. Weil ersterer die Eigenschaft besitzt, die Lichtstrahlen zu absorbieren, sich deren Energie anzueignen, um dieselbe in chemische Energie umzuwandeln, welch letztere sich durch eine neue Disposition der Atome, d. h. durch Zersetzungen oder sonstige Veränderungen, kund gibt. Es ist möglich, diese Energie in Wärme, oder zuweilen teilweise in Licht wieder zu gewinnen, indem man die entgegengesetzte chemische Erscheinung hervorruft. Ein für das Licht unempfindlicher

Körper kann wohl die Lichtstrahlen absorbieren, da er aber bei seiner inneren Beschaffenheit nicht im stande ist, dieselben in chemische Energie umzuwandeln, so bleibt er unter dem Einfluss des Lichtes unverändert.

Die Umgestaltung der Lichtenergie in chemische Energie geschieht in analoger Weise, wie die der Wärme-Energie ebenfalls in chemische Energie. Wird Calciumkarbonat rot erhitzt, so zersetzt es sich sehr leicht in Kohlensäureanhydrid und Calciumoxyd; wird dagegen das reine Calciumoxyd auf eine möglichst hohe Temperatur erhitzt, so wird es niemals die Wärme-Energie in chemische Energie umgestalten: die Zersetzung desselben in metallisches Calcium und Sauerstoff wird niemals vor sich gehen. Das Calciumkarbonat verhält sich zu der Wärme, wie irgend ein lichtempfindlicher Körper zum Licht, während von dem Calciumoxyd das Gegenteil behauptet werden kann.

Alle für das Sonnenlicht empfindlichen Körper sind es mehr oder weniger auch für das elektrische Bogenlicht. Die wunderbare Naturerscheinung der Zersetzung des Kohlensäureanhydrids der Luft, welche im Organismus der chlorophyllhaltigen Pflanzen vor sich geht, kann auch unter dem Einfluss des elektrischen Bogenlichtes stattfinden. Die im Treibhaus mit elektrischer Beleuchtung während der Nacht angestellten Versuche haben ergeben, dass die Tätigkeit der Pflanzen tatsächlich unterstützt und dass die Reifung der Früchte beschleunigt wird. Das geschieht, weil die Zersetzung der Kohlensäure der Pflanzen unter dem Einfluss der aktinischen Strahlen des elektrischen Bogenlichtes teilweise auch während der Nacht vor sich geht, wodurch der Kohlenstoffverbrauch, wenn nicht ganz eingestellt, jedenfalls aber bedeutend reduziert und infolgedessen die Entwicklung der Pflanze befördert wird.

Für die Nachtbeleuchtung der Aufnahme-Ateliers werden viele nicht wesentlich voneinander abweichende Systeme vorgeschlagen. Bei allen Systemen ist der Voltaische Bogen in die Mitte eines Reflektors gebracht, wodurch man den Zweck verfolgt, das Licht auf das Sujet zu konzentrieren. Eine Person kann aber das auf sie konzentrierte Bogenlicht nicht vertragen, und würde im übrigen eine solche Beleuchtung zu harte Kontraste und daher harte Negative geben. Um diesem vorzubeugen, wird entweder ein weisser Papierschirm vor den Reflektor gespannt oder aber das Licht auf einem

beweglichen weissen Schirm konzentriert und von diesem auf das Sujet reflektiert.

Die Lichtintensität des Bogens muss auf jeden Fall sehr bedeutend sein (2000 bis 3000 Kerzen), damit keine zu lange Expositionszeit erforderlich sei. Das Licht muss ruhig und nicht zitternd sein, was nur durch eine spezielle Konstruktion der Lampe erreichbar ist.

Heute findet man sehr vervollkommnete und relativ preiswerte Formen solcher elektrischer Lampen für Porträtaufnahmen.

Das elektrische Licht allein genügt vollkommen für Porträtaufnahmen in der Nacht.

Mit dem Tageslicht kombiniert, erlaubt es, spezielle Wirkungen zu erzielen. Das elektrische Licht ist im Winter bei trübem Wetter eine unschätzbare Stütze der Tagesbeleuchtung.

Die künstliche Beleuchtung mittels des elektrischen Lichtes eignet sich vorzüglich zu Reproduktionszwecken (Karten, Pläne, Zeichnungen u. s. w). Mit demselben Licht ist es möglich, eine viel gleichmässigere und bessere Beleuchtung des zu reproduzierenden Gegenstandes zu erreichen, als mit dem Tageslicht.

Das elektrische Licht kann auch bei der Reproduktion schlecht beleuchteter Oel- und Freskogemälde, welche sich in dunklen Räumen befinden, vortreffliche Dienste leisten.

In den photomechanischen Reproduktionsanstalten bedient man sich sehr viel des elektrischen Bogenlichtes sowohl zur Herstellung von Kollodiumnegativen, als auch zum Kopieren mittels der verschiedenen Bichromatverfahren.

In letzter Zeit hat man spezielle Apparate zum Kopieren der photographischen Auskopierpapiere mittels elektrischen Bogenlichtes eingeführt.

VI. Kapitel.

Das Magnesiumlicht.

Das Magnesium. — Seine Darstellung auf chemischem und elektrischem Wege. — Eigenschaften. — Verbrennung des Magnesiums. — Schirmsche Lampe zur vollkommenen Verbrennung. — Verbrennung der Magnesiummischungen mit oxydierenden Stoffen. — Verhalten der Magnesium-Chloratmischung. — Bei der Herstellung und beim Gebrauch der Mischung gebotene Vorsichtsmassregeln. — Praktisches Verfahren für den Gebrauch des Magnesiumlichtes zu photographischen Zwecken.

Von den künstlichen Lichtquellen bietet heutzutage das Magnesiumlicht die meisten Vorteile für die Photographie. Der verbreitete Gebrauch vom Magnesiumlicht zu photographischen Zwecken datiert erst seit dem Jahre 1887, als es möglich wurde, das metallische Magnesium verhältnismässig billig herzustellen. Das Magnesium ist in Form von Verbindungen einer der in der Natur am häufigsten vorkommenden Körper. Wir finden es als Karbonat im Dolomit, als Silikat im Magnesit (Meerschaum), als Sulfat in zahlreichen Wässern und als Chlorid im Meerwasser.

Das Magnesium wurde in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts entdeckt. Heutzutage werden zwei Herstellungsverfahren angewandt: das erste beruht auf Schmelzung und Reduktion, das zweite hat die Elektrizität als Grundlage.

Bei der ersten Methode wird eine Mischung von Magnesiumchlorid mit $^4/_5$ seines Gewichtes Calciumfluorid (Flussspat) und $^4/_5$ metallisches Natrium zur Schmelzung gebracht. Bei der hohen, zur Schmelzung erforderlichen Temperatur verbindet sich das Natrium mit dem Chlor des Magnesiumchlorids zu Natriumchlorid, während das frei werdende metallische Magnesium auf die Oberfläche gelangt. Natürlich darf im Schmelztiegel keine Luft vorhanden sein, da sonst ein Teil des Magnesiums verbrennen würde. Wenn die Reduktion des Magnesiumchlorids beendet ist, wird das Magnesium daraus entfernt und dann auf dem Destillationswege gereinigt. Diese letztere Operation muss ohne Luftzutritt bewerkstelligt werden, da die Magnesiumdämpfe ausserordentlich entzündlich sind.

Der hohe Preis des so hergestellten Magnesiums wird durch das metallische Natrium verursacht, dessen Preis, un-

geachtet der bei der fabriksmässigen Herstellung desselben mit dem modernen Elektrizitätsverfahren erzielten Vorteile, ziemlich hoch ist.

Das allerdings noch nicht sehr vollkommene und daher noch wenig angewandte elektrische Verfahren ist zweifelsohne dazu berufen, die Frage der billigsten Herstellung des Magnesiums zu lösen. Bei diesem Verfahren wird das Magnesium auf elektrolytischem Wege aus einem geschmolzenen Magnesiumsalz, gewöhnlich aus Chlorid, gewonnen. In einem, innen mit Kohle überzogenen Tiegel befinden sich zwei Elektroden aus gepresster Kohle, welche mit den Polen einer kräftigen Dynamomaschine verbunden sind. Der intensive Strom schmilzt zunächst das Salz und zersetzt es dann in Chlor (welches verflüchtigt) und in metallisches Magnesium, welches durch entsprechende Massnahmen verhindert wird, auf die Oberfläche zu gelangen, wo es in Berührung mit der Luft verbrennen würde.

Das Magnesium ist ein weisses, fast wie Silber glänzendes Metall. Seine Dichtigkeit ist 1,743; es ist daher sehr leicht. In trockener Luft bleibt es unverändert, während es in feuchter Luft oxydiert und einen weissen Ueberzug erhält.

Am meisten interessiert uns aber seine Eigenschaft, in der Luft mit intensivem weissen Lichte zu brennen. Ein 0,3 mm starker Magnesiumdraht brennt mit gleicher Lichtentwicklung, wie 74 Kerzen von je 100 g.

Obwohl es sich nicht um einen ausschliesslich chemischen Gegenstand handelt, so ist die Anwendung des Magnesiumlichtes zu photographischen Zwecken doch so bedeutungsvoll, dass wir es für nützlich halten, auf einige praktische Einzelheiten näher einzugehen.

Die Verbrennungsweise des Magnesiums unterscheidet sich von der sonst allgemein beobachteten dadurch, dass das durch die Verbindung des Magnesiums mit dem Sauerstoff entstehende Verbrennungsprodukt (MgO) nicht gasförmig, sondern fest ist. Das Magnesiumoxyd, ein äusserst leichtes, weisses, leicht herumfliegendes Pulver, welches einige Zeit in der Luft suspendiert bleibt, ist die grösste Unannehmlichkeit der Magnesiumverwendung zu photographischen Zwecken, da es die Räume und Personen beschmutzt.

Mittels der eigens hierzu konstruierten Lampen ist es aber gelungen, dieses Uebel fast ganz zu beseitigen. Im reinen Sauerstoff ist die Verbrennung des Magnesiums eine

viel schleunigere und das dabei entwickelte Licht ein viel lebhafteres.

Das Magnesium ist gewöhnlich in Form dünner Bänder oder von Pulver im Handel. In eigens konstruierten, mit Uhrwerk versehenen Lampen kann der Magnesiumstreifen sehr regelmässig verbrannt werden. Solche Lampen können zur Beleuchtung von Räumen dienen, wo eine Zeitaufnahme gemacht werden soll. Diesem unruhigen und nicht gerade billigen Lichte wird aber häufig das Magnesiumpulver vorgezogen, welches ein vorzügliches Blitzlicht liefert.

Das Magnesiumpulver lässt sich direkt, mit einem Streichholz, sehr schwer anzünden; um es zum Brennen zu bringen, muss man es entweder in eine Gas- oder Spiritusflamme hineinblasen, oder mit einem oxydierenden Stoff vorher mischen. Bei den eigens hierzu konstruierten Lampen kommt das Magnesiumpulver in einen Behälter, von wo es mittels einer Gummibirne in die Flamme hineingeblasen wird und somit zum Brennen kommt. An eine gute Magnesiumlampe stellt man die Anforderung, dass die ganze Lichtstärke ausgenutzt wird und dass kein unverbranntes Magnesium zurückbleibt. Es ergibt sich daher die Notwendigkeit, dass die dabei benutzte Flamme einen entsprechenden Wärmegrad und genügende Breite besitzt, so dass keine Verluste zu befürchten sind, auch wenn das Magnesium mit grosser Geschwindigkeit durch die Flamme geblasen wird.

Die Schirmsche Magnesiumlampe ist ohne Zweifel eine der besten und vollkommensten. In derselben befindet sich ein Behälter mit einem in Benzin getränkten Schwamm, durch welchen der mit einer Gummibirne erzeugte Luftstrom auf das Magnesiumpulver geleitet wird. Dieser mit Benzindämpfen gesättigte Luftstrom bringt nun das Magnesiumpulver in eine kleine Benzinflamme, wo die Mischung sich entzündet. Die Verbrennung des Magnesiums ist eine vollkommene und das dabei entwickelte Licht ein sehr intensives; es genügt daher eine relativ kleine Menge Magnesium, um hinreichendes Licht zu erzeugen. Die Entstehung des weissen Magnesiarauches ist daher sehr beschränkt und nicht lästig.

Wenn zur Erzielung einer besseren Beleuchtung des Sujets mehrere Lampen erforderlich sein sollten, so können sie derartig miteinander verbunden werden, dass alle zugleich durch einen einzigen Handgriff in Tätigkeit treten.

* * *

Die aus gepulvertem Magnesium und oxydierenden Substanzen hergestellten Blitzlichtmischungen fanden bis in neuerer Zeit einen beschränkten Gebrauch. Die Warnungen vor den Unannehmlichkeiten und Gefahren derselben waren etwas übertrieben.

Die Unannehmlichkeit der Entwicklung schädlicher Gase, womit diese Mischungen behaftet sind, fällt, bei Anwendung oxydierender Substanzen, wie Kaliumchlorat (chlorsaures Kali), weg. Das reine Kaliumchlorat zersetzt sich in Chlorkalium und Sauerstoff, ohne dass dabei ein anderes Gas gebildet wird. Die folgende Formel erklärt den Vorgang:

$$KClO_3 = KCl + O_3.$$

Beim Anzünden einer solchen Magnesium-Kaliumchloratmischung zersetzt sich das Kaliumchlorat und gibt dem Magnesium Sauerstoff ab, der ersteres augenblicklich unter intensiver Lichtentwicklung verbrennt. Damit die sich dabei entwickelnde Sauerstoffmenge zur vollkommenen Verbrennung des Magnesiums genüge, müsste man in der Mischung zu $^3/_4$ Teilen Magnesium 1 Teil Kaliumchlorat nehmen. In der Praxis werden aber die beiden Substanzen zu gleichen Teilen gemischt, da das auf Kosten des vorhandenen Sauerstoffes brennende Magnesium die Temperatur derartig erhöht, dass auch der Rest desselben in der Luft verbrennt. Bei Anwendung der theoretischen Menge Kaliumchlorat würde die Mischung allerdings rascher verbrennen, die Lichtintensität würde aber dabei eine geringere sein.

Aus der genannten Mischung entwickeln sich, wie gesagt, keine, weder schädliche, noch unschädliche Gase, wenn kein Ueberschuss an Kaliumchlorat vorhanden ist. Die Entzündung der Mischung bietet gar keine Gefahren, wenn sie nicht in einer zu festen Umhüllung enthalten ist. Es handelt sich übrigens um keine eigentliche Explosion, da eine solche nur bei starker Gasentwicklung möglich ist, während, wie wir wiederholt gesagt haben, aus der genannten Mischung keine Gase sich entwickeln. Die von derselben geäusserte Explosionskraft ist keine Eigenschaft der Mischung selbst, sondern vielmehr durch ihre grosse Verbrennungsgeschwindigkeit gegeben, bei der unter dem Einfluss der hohen, dabei herrschenden Temperatur die zwischen den Teilchen der Mischung befindliche Luft stark ausgedehnt wird und dadurch eine platzende Wirkung erzeugt. Wäre es möglich, die

Mischung in einem luftleeren Raum zur Verbrennung zu bringen, so würde kein Knall erfolgen.

Da das Magnesium nur bei einer erhöhten Temperatur brennt und infolgedessen die Mischung mit Kaliumchlorat sich nur schwer entzündet, so ist eine freiwillige Entzündung, wie solche bei den Mischungen von Kaliumchlorat mit brennbaren Stoffen, wie Schwefel, Zucker, Phosphor u. s. w., bei den Magnesium - Kaliumchlorat - Mischungen fast ausgeschlossen. Unsere Versuche haben ergeben, dass es weder durch Schlag mit dem Hammer auf einem Amboss, noch durch Reibung mit dem Hammer auf dem Amboss selbst möglich ist, die Mischung zu entzünden. Die Entzündung geschieht übrigens auch mit einem Streichholz ziemlich schwer; nur mit der Zündschnur oder durch Erwärmen der in einer Metallkapsel enthaltenen Mischung mittels Gas oder Spiritus kann man die Entzündung mit Leichtigkeit bewerkstelligen.

Man darf aber deshalb nicht glauben, dass das Arbeiten mit der Magnesium-Chloratmischung ohne jede Vorsichtsmassregel geschehen dürfte.

Um jede, auch nur entfernte Möglichkeit einer Entzündung zu beseitigen, bereite man die Mischung auf einem Stück Papier mit einem nicht metallischen Löffel und niemals in einem Mörser. Man nehme stets kleinere Mengen vor und arbeite weit vom Feuer entfernt. Im allgemeinen handelt es sich bloss um kleinere Mengen der Mischung, bei denen weniger die Heftigkeit der Explosion, als dass dem Arbeitenden brennende Pulverteile ins Gesicht geschleudert werden, zu befürchten ist.

Beim Gebrauch der Mischung ist es ratsam, sich solcher Anzündungsmethoden zu bedienen, welche dem Operateur gestatten, sich, um Verletzungen vorzubeugen, während der Verbrennung in einiger Entfernung aufzuhalten. Zu diesem Zweck dient ein in Kaliumnitrat (Salpeter) getränktes Stück Zündpapier; man nimmt einen genügend langen Streifen davon und legt auf dessen eine Ende das Blitzlichtpulver, das andere hervorstehende Ende dient zum Anzünden; auf diese Weise verfährt man am sichersten.

Ohne Zweifel ist den mangelhaften Magnesiumlampen, wie solche leider nicht selten in Gebrauch sind, die Magnesium-Chloratmischung vorzuziehen.

Mit dieser letzteren erhält man übrigens ein stärkeres aktinisches Licht, weil das durch die hohe Temperatur zum

Glühen gebrachte Kalisalz ein an chemisch wirksamen violetten Strahlen reicheres Licht ausstrahlt.

Die Menge der zu verwendenden Mischung und des Magnesiumpulvers in den Lampen hängt von der Grösse des zu beleuchtenden Raumes und der Empfindlichkeit der Platten ab. Bei dem Magnesiumlicht hat man gegenüber allen anderen Lichtquellen den grossen Vorteil, dass man eine, den Umständen entsprechende richtige Mischung vornehmen kann, weil unter sonst gleichen Verhältnissen die Lichtintensität annähernd proportional der in der Mischung vorhandenen Magnesiummenge wächst.

An dieser Stelle möchten wir gleich bemerken, dass eine direkte Beleuchtung des Gegenstandes mit Magnesiumlicht, namentlich bei Porträts, nicht zulässig ist, weil die zu harten Kontraste und der Mangel an Halbtönen in den Gesichtern leicht ein leichenartiges Aussehen hervorbringen können. Um dem vorzubeugen, darf das Sujet der Lichtquelle nicht zu nahe gestellt werden. Man bringt dieselbe etwas seitwärts hinter dem photographischen Apparat an; es ist streng darauf zu achten, dass keine Strahlen auf das Objektiv fallen, da in diesem Falle die Resultate sehr beeinträchtigt würden.

Damit das Licht nicht mit seiner ganzen Intensität auf den Gegenstand wirken kann, bedient man sich eines halbdurchsichtigen weissen Schirmes; mit einem weissen Reflektor wird man eine gleichmässige, zweckentsprechende Beleuchtung erzielen können. Wenn mehrere Lampen zur Verfügung stehen, erhält man eine bessere Beleuchtung und weichere Bilder; wenn möglich, bringt man eine Lampe hinter dem Sujet, und zwar auf doppelte Entfernung, wie die zur Beleuchtung des Gegenstandes dienende Lampe an. Durch eine solche schwächere Beleuchtung des Gegenstandes von hinten dämpft man die zu harten Kontraste, die sonst, namentlich beim Photographieren mit einem dunklen Hintergrund, störend wirken würden. Bei gleichzeitigem Gebrauch des Magnesium-Kaliumchloratpulvers an verschiedenen Punkten ist es sehr schwierig, die gleichzeitige Entzündung desselben herbeizuführen, da es unmöglich ist, die Zündpapiere alle gleichzeitig anzuzünden. Man könnte sich allerdings einer elektrischen Zündvorrichtung bedienen, wie solche in den Minen gebraucht werden; allein diese Methode ist nicht so einfach; es ist deshalb vorteilhafter, die Kontraste durch die Wahl eines sehr hellen Hintergrundes zu mässigen.

Bei Anwendung von Mischungen ist die Verbrennungsdauer eine so kurze, dass die Gesichter absolut keinen unangenehmen, durch das Blitzlicht erzeugten Ausdruck zeigen; bei anderen Lampen ist das nicht immer der Fall.

Einen guten Rat gibt uns Klary in seinem Handbuch: „La Photographie Nocturne". Er empfiehlt, eine Kerze oder eine schwache Lampe an dem Orte aufzustellen, wo eine Aufnahme gemacht werden soll. Solche Lichtquellen üben absolut keinen Einfluss auf die Platte in der kurzen Zeit, während welcher das Objektiv offen bleibt, vorausgesetzt natürlich, dass sie ausserhalb des Gesichtsfeldes des Objektives gestellt sind; der Gesichtsausdruck aber ist bei diesem gedämpften Licht ein viel natürlicherer, als wenn die Aufnahme unter Anwendung des Blitzlichtes bei vorheriger Dunkelheit gemacht würde.

Das Magnesiumlicht, sowohl der Mischungen, als auch der Lampen, dient ferner vorzüglich zur Aufnahme von Interieurs. Heute gebraucht man auch oft das Magnesiumlicht zur Verstärkung des Tageslichtes, wenn dieses, wie z. B. im Winter, zu schwach ist. Dadurch erhöht man ganz bedeutend die Wirkung der Bilder. Die Exposition (Aufnahme) wird mit Hilfe des Tageslichtes, wodurch eine allgemeine Beleuchtung erzielt wird, begonnen; man benutzt alsdann eine geeignet aufgestellte Magnesiumlampe, um die gewünschten Lichteffekte zu erhalten. Man kann sowohl das Magnesiumpulver, als das Magnesiumband anwenden. Diese Methode wurde von dem genialen Künstlerphotographen Puyo unter Vorlage ausgezeichneter Proben empfohlen. Nach unserer Ansicht dürfte die Anwendung des Magnesiumlichtes zu Porträtaufnahmen in einem beliebigen Zimmer zu empfehlen sein; auf diese Weise wäre auch den Amateuren die Möglichkeit geboten, effektvolle Porträts herzustellen.

Wir bemerken noch, dass nicht alle Platten zu Blitzlichtaufnahmen geeignet sind, was mit dem Umstande zusammenhängt, dass das Magnesiumlicht trotz seines, für das Auge weissen Aussehens, dem Sonnenlicht nicht gleichkommt. Das Spektrum des Magnesiumlichtes weicht von dem des Sonnenlichtes durch das geringere Vorhandensein von violetten Strahlen, welche die grösste Wirkung, namentlich auf das Jodsilber ausüben, ab. Die besten Resultate erhält man infolgedessen mit Platten, welche wenig oder gar kein Jodsilber enthalten.

Prof. Eder und Prof. Valenta haben sich mit eingehenden Untersuchungen der verschiedenen Magnesiummischungen, und zwar sowohl hinsichtlich der entwickelten Lichtintensität, als auch bezüglich der Verbrennungsgeschwindigkeit („Phot. Korrespondenz", 1891, S. 511) beschäftigt.

Sie geben folgende Tabelle an.

Mischung von 1 g Magnesium mit	Verbrennungsdauer in Sekunden ausgedrückt	Relative Lichtmenge mit dem Sensitometer gemessen
$^3/_4$ g Kaliumchlorat . . .	$^1/_{11}$	48
$^3/_4$ „ Kaliumperchlorat . .	$^1/_{11}$	48
3 „ Kaliumpermanganat .	$^1/_{14}$	16
1 „ „ .	$^1/_7$	48
1 „ Ammoniumbichromat	$^3/_4$	40
1 „ Kaliumbichromat . .	$^1/_4$	36
1 „ Kaliumnitrat	$^1/_6$	48

Aus obiger Tabelle geht hervor, dass das Kaliumperchlorat dasselbe Verhalten zeigt, wie das Chlorat. Die Mischung von 1 g hypermangansaurem Kali mit 1 g Magnesium entwickelt dieselbe Lichtmenge wie Magnesium- + Kaliumchlorat- oder Perchloratmischung: nur brennt sie langsamer. Das Gesagte gilt auch für die Magnesium + Kaliumnitratmischung.

Die Bichromate verzögern noch mehr die Verbrennungsgeschwindigkeit und vermindern die Lichtstärke. Das Kaliumhyperchlorat, $KClO_4$, ist beständiger als das Chlorat und kann daher mit grösserer Sicherheit benutzt werden; da nun das Verhalten des ersteren dem des Chlorats vollkommen gleich ist, so ist es jedenfalls ratsam, dieses durch jenes zu ersetzen. Das hypermangansaure Kali entspricht der Formel $K_2Mn_2O_8$. Es ist im stande, das Magnesium zu verbrennen, weil es sich beim Erhitzen nach folgender Gleichung zersetzt:

$$\underset{\text{hypermangansaures Kali}}{K_2Mn_2O_8} = \underset{\text{Kaliumoxyd}}{K_2O} + \underset{\text{Mangandioxyd}}{2\,MnO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O}$$

Die Verwendung von Hypermanganat beschränkt sich jedoch auf diejenigen Fälle, bei welchen es auf eine rasche Verbrennung nicht ankommt. Die Zersetzungsprodukte desselben besitzen erregende Eigenschaften, weshalb von dessen Gebrauch abzuraten ist. In letzter Zeit empfahl Professor Lainer als sehr zweckmässig die Anwendung von trockenem, gepulvertem Ammoniumnitrat, und zwar $^3/_4$ bis 1 g für je

1 g Magnesiumpulver. Das Ammoniumnitrat zersetzt sich unter Entwicklung nicht giftiger Gase, weshalb die damit bereitete Magnesiummischung nur sehr wenig Rauch entwickelt. Es hat jedoch den Nachteil, sehr hygroskopisch zu sein, so dass bei jedesmaliger Bereitung die Mischung getrocknet und sofort in Gebrauch genommen werden muss.

Als oxydierenden Stoff kann man auch das Mangandioxyd verwenden (1 bis 1,5 g zu je 1 g Magnesium), obwohl dessen Entzündungstemperatur höher ist. Diese Mischung hat den Vorteil, gefahrloser als jede andere zu sein und sehr wenig Rauch zu entwickeln.

C. Martin veröffentlichte im Jahre 1901 im „Bull. du Photo Club de Belgique" eine neue einfache Methode zur Darstellung von Magnesium- und Aluminiumlicht. Dieselbe stützt sich auf die Eigenschaft dieser beiden Metalle, bei entsprechender Temperatur das Wasser zu zersetzen, wobei sie sich den Sauerstoff aneignen und den Wasserstoff frei machen; mischt man somit Magnesium oder Aluminium mit Wasser zusammen und erhitzt man die Mischung, so kann man ohne weitere Zusätze ein intensives Licht erhalten. Das Verfahren ist folgendes:

2 bis 5 g Magnesium werden auf einer porösen Unterlage (z. B. einem Ziegelstein oder einem Stück eines porösen Tongefässes) mit wenig Wasser zu einem dicken Brei gerührt. Nachdem die Mischung mit etwas trockenem Magnesiumpulver bestreut wurde, zündet man mit einer in Spiritus getränkten Zündschnur an. Wenn der feuchte Teil der Mischung zum Brennen kommt, so gibt er ein sehr intensives Licht. Mit dem Aluminiumpulver verfährt man in gleicher Weise, nur muss man den Aluminiumbrei mit trockenem Magnesiumpulver bestreuen, da sonst die Entzündung zu schwer erfolgen würde. Das so erhaltene Licht ist aber kein Blitzlicht.

VII. Kapitel.

Andere künstliche aktinische Lichtquellen.

Das Hydroxygengas-Licht. — Prinzipien, auf welchen seine Herstellung beruht. — Erzeugungsarten desselben. — Dessen Erzeugung mit Wasserstoff-Flamme und Sauerstoff, mit Gas und warmer Luft, mit entzündlichen Flüssigkeiten und Sauerstoff. — Schwefelkohlenstoff-Licht. — Dessen Erzeugung. — Herstellung des Stickstoffoxydes und dessen Mischung mit Schwefelkohlenstoff. — Bei der Entzündung zu beachtende Vorsichtsmassregeln. — Lampe zur Erhaltung des kontinuierlichen Schwefelkohlenstoff-Lichtes. — Bengalisches Licht. — Aluminiumlicht. — Acetylenlicht. — Kaltes Licht. — Grundlagen für die Vergleiche des aktinischen Wertes der verschiedenen Lichtarten.

In einem vorhergehenden Kapitel dieses Handbuches wurde gesagt, dass das künstliche Licht stets durch das Glühendwerden fester Körper mittels Erwärmung erhalten wird und dass das von einem glühenden Körper ausgestrahlte Licht um so weisser erscheint, je höher die Temperatur ist. Bei den einzelnen Körpern ist jedoch das erzeugte Licht sowohl an Intensität, als an Farbe, bei der gleichen Temperatur sehr verschieden.

Gewisse seltene Metalloxyde, wie z. B. Zirkon-, Thorium-, Yttrium-, Lantan-, Niobium-, Erbium-, Ceriumoxyde, entwickeln bei relativ niedriger Temperatur, wie z. B. bei einer Gasflamme, ein intensives, verschieden gefärbtes Licht.

Diese Oxyde haben eine ausgedehnte Anwendung bei dem sogen. Gasglühlichte (System Auer) gefunden. Bei diesem Beleuchtungssystem benutzt man einen Bunsenschen Gasbrenner, in dessen Flamme ein mit Lösungen der genannten Metallsalze, besonders des Thoriums, getränkter Glühstrumpf zum Glühen gebracht wird. Der organische Stoff des Gewebes verbrennt, die Metallsalze zersetzen sich, und es bleibt nur ein äusserst zartes, aus den Oxyden dieser Metalle bestehendes Netz zurück, welches beim Glühen ein viel helleres Licht erzeugt, als das Gas allein. Andere Oxyde, wie das Calcium- und Magnesiumoxyd, bedürfen zum Glühendwerden einer sehr hohen Temperatur, die durch Verbrennung von Wasserstoffgas in reinem Sauerstoff erzeugt wird. Wie bekannt, erhält man dadurch die höchste, durch Verbrennung überhaupt erreichbare Temperatur, bei welcher das Calciumoxyd (ungebrannter Kalk) ausserordentlich glühend wird und ein äusserst grelles Licht von hohem aktinischen Werte spendet.

Dies ist das Hydroxygengas- oder auch Drummondsche Licht, nach dessen Entdecker Drummond genannt (1826).

Der Apparat zur Erzeugung des Drummondschen Lichtes besteht im wesentlichen aus einem am Ende zugespitzten Röhrchen, in welches durch zwei getrennte Leitungen das Sauerstoff- und Wasserstoffgas geleitet werden. Um eine vollkommene Ausnutzung der beiden Gase zu erzielen, muss die Mischung derselben derart geregelt werden, dass 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, genau wie es bei der Zusammensetzung des Wassers der Fall ist, verwendet werden.

Die beiden Gase müssen getrennt in zwei Gasometern aufbewahrt werden. Der Wasserstoff wird aus Zink und verdünnter Schwefelsäure gewonnen; der Sauerstoff dagegen durch Erhitzen (in einer Glas- oder besser noch Eisenretorte) einer Mischung von Kaliumchlorat und Manganbioxyd. Diese beiden Herstellungsprozesse sind mit nicht geringen Gefahren verknüpft und erheischen besondere Vorsichtsmassregeln; es ist daher empfehlenswert, nur im Besitz der notwendigen praktischen Kenntnisse sich damit zu befassen.

Seit kurzem ist unter dem Namen Oxylit ein Produkt eingeführt worden, das eine sehr einfache Sauerstoffquelle darstellt, da es in Berührung mit Wasser Sauerstoff abgibt. Der wirksame Bestandteil des Oxylits ist das Natriumperoxyd, und die Reaktion vollzieht sich in Gegenwart von Wasser folgendermassen:

$$\underset{\text{Natriumperoxyd}}{Na_2O_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Aetznatron}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

Der Wasserstoff ist aber nicht der einzige Körper, der bei der Verbrennung in Gegenwart von Sauerstoff die zum Glühen des ungebrannten Kalkes erforderliche hohe Temperatur liefert.

Das Leuchtgas, welches bekanntlich grösstenteils aus Kohlenstoff und Wasserstoff (Kohlenhydrate) besteht, kann den reinen Wasserstoff ziemlich gut ersetzen.

Die Herstellung von Sauerstoff kann im allgemeinen erspart werden, da man ihn im Handel in Stahlzylindern unter einem Druck von 100 Atmosphären käuflich erhalten kann; diese Stahlzylinder sind mit einem entsprechend eingerichteten Ablasshahn versehen, mittels dessen der Gasstrom reguliert werden kann.

Ob nun der reine Wasserstoff oder das Leuchtgas zur Verwendung gelangen, immer muss die Mischung mit dem

Sauerstoff ganz dicht an der Zündöffnung erfolgen, da sonst beim Anzünden der in einem verschlossenen Raum enthaltenen Mischung eine Explosion erfolgen würde. Diese fast farblose Flamme bringt einen vor derselben aufgestellten kleinen Kalkzylinder zum starken Glühen, wodurch ein blendendes Licht erzeugt wird.

Um ein stets gleichmässiges Licht zu erhalten, ist es erforderlich, durch öfteres Drehen des Kalkzylinderchens (alle 10 bis 15 Minuten) der Flamme eine neue Fläche zu bieten, da sonst das Licht allmählich an Intensität abnehmen würde. Zur Erhaltung eines den Anforderungen eines guten Lichtes am besten entsprechenden Kalkes empfiehlt Monckhoven, Prismen aus weissem Marmor zu schneiden, welche unter dem Einfluss der hohen Temperatur sehr rasch die Kohlensäure verlieren und in poröses Calciumoxyd umgewandelt werden; auf diese Weise kann man ein mehrstündiges, gleichförmiges, schönes Licht erhalten.

Auch andere Substanzen wurden als Ersatz für den Kalk empfohlen; unter diesen scheint die Magnesia die besten Resultate zu geben. Professor Carlevaris schlug die Verwendung des Magnesiumchlorids vor, während Carey Lea zur Erzielung bedeutender Aktinität empfahl, die Kalkstäbchen mit Kupfersulfatlösung zu tränken.

Das Hydroxygengas-Licht kann man auch ohne reinen Sauerstoff, d. h. einfach mit Hilfe von Luft erhalten; dieses ist allerdings nicht so intensiv, wie das Drummondsche Licht, genügt jedoch in vielen Fällen. Es ist aber erforderlich, die dazu verwendete Luft stark zu erhitzen, um die zum Glühen des Kalkes nötige Temperatur zu erhalten.

Auch wenn kein Leuchtgas zu Gebote steht, kann man mit Hilfe eigens hierzu eingerichteter Lampen ein ziemlich intensives Hydroxygengas-Licht erzeugen; in einer solchen Lampe wird Alkohol oder eine andere brennbare Flüssigkeit verbrannt, in deren Flamme durch ein entsprechendes Röhrchen ein kontinuierlicher Sauerstoffstrahl geleitet wird. In den Monckhovenschen und den Harneckerschen Lampen kommt Alkohol-Sauerstoff zur Verwendung. Bei der Harneckerschen Lampe brennt man eine aus 7 Teilen absolutem Alkohol, 1 Teil Aether und $^1/_4$ Teil Petroleumäther bestehende Mischung. An Stelle des reinen Kalkzylinders kann man auch einen folgendermassen hergestellten, aus Kalk und Magnesia bestehenden Zylinder gebrauchen: 2 Teile Magnesiumkarbonat

und 1 Teil gebrannte Magnesia werden mit etwa einprozentiger Gummilösung gemischt, erwärmt und dann getrocknet. Diese körnige Mischung wird darauf im Mörser fein gepulvert und mit Calciumhyposulfit-Lösung zu einem Teig gerührt, welchem feingepulverter Kalk beigemengt wird. Die daraus hergestellten und bei hoher Temperatur getrockneten Stäbchen bewähren sich in der Alkohol-Sauerstofflampe vorzüglich und liefern ein starkes, chemisch wirksames Licht.

Ein sehr intensives Hydroxygengas-Licht wird mit dem seit kurzem eingeführten sogen. Aether-Sättigungsapparate erhalten. In diesem Apparat wird der mit Aetherdämpfen gesättigte Sauerstoff verbrannt; das so erhaltene Licht ist sehr intensiv. Die Quantität der dabei vom Sauerstoff aufgenommenen Aetherdämpfe darf aber gewisse Grenzen nicht überschreiten, da sonst Explosion erfolgen würde.

Diese Apparate müssen überhaupt mit grosser Vorsicht behandelt werden, um Unglücksfälle zu vermeiden. Das Hydroxygengas-Licht findet als Lichtquelle sowohl bei Laterna-Magica- und Kinematographen-Projektionen, als auch zu photographischen Zwecken Verwendung. Dasselbe eignet sich, wie das elektrische Licht, für photographische Vergrösserungen, da es sehr ruhig ist und keine schädlichen Dämpfe entwickelt.

Auch das Auersche Gasglühlicht scheint zu photographischen Zwecken, namentlich zur Beleuchtung von Ateliers, geeignet zu sein. Mit dem Auer-Brenner kann man heutigen Tages nicht allein mit Leuchtgas, sondern auch mit anderen Gasen das Glühlicht erhalten.

Dazu dient beispielsweise Benzin (eine Fabrik solcher Anlagen hat es Aërogen-Gas genannt) und auch das durch Leitung von Wasserdampf über glühenden Koks gewonnene Wassergas. Auch mit den Alkohollampen erhält man mittels Auer-Glühstrümpfen ein sehr intensives, dem Gasglühlicht sogar überlegenes Licht.

* * *

Durch Verbrennung von Schwefelkohlenstoff in Stickstoffdioxyd erhält man auch eine sehr aktinische Lichtquelle; für die Praxis ist dieselbe jedoch fast bedeutungslos, da sie sozusagen niemals Anwendung findet. Dieses Licht ist nicht weiss, wie die vorher beschriebenen Lichtarten, sondern äusserst intensiv violett-blau gefärbt und daher sehr aktinisch.

Zur Erzeugung dieses Lichtes muss man vor allem das Stickstoffoxyd, ein der chemischen Formel NO entsprechendes farbloses Gas, herstellen. Zu dessen Erzeugung bringt man in eine mit Leitungsrohr versehene, mit einem Kork verschliessbare Flasche zerkleinertes Kupfer und verdünnte Salpetersäure (1 Vol. reine Salpetersäure zu 1 bis 2 Vol. Wasser). Die Salpetersäure wirkt sehr energisch auf das Kupfer. Es entwickelt sich zuerst ein rötlich gefärbtes, nach und nach farblos werdendes Gas, welches in diesem Zustand gesammelt wird. Diese dabei eintretende Reaktion kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} = \underset{\text{Kupfernitrat}}{Cu(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2},$$

$$\underset{\text{Wasserstoff}}{3\,H} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} = \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2\,NO}.$$

Die sich anfangs zeigende rötliche Färbung des Gases rührt von dessen Verbindung mit dem Sauerstoff der im Gefäss vorhandenen Luft her, wodurch das rötliche Stickstoffdioxyd (NO_2) entsteht.

Nun muss, wie gesagt, das Stickstoffoxyd in einem Gefäss gesammelt werden. Zu diesem Zweck leitet man es durch das Leitungsrohr in eine auf den Kopf gestellte, mit Wasser gefüllte und mit dem Halse in eine, ebenfalls mit Wasser gefüllte Wanne eintauchende Flasche von etwa 200 bis 300 ccm Inhalt. Das sich entwickelnde Gas wird nach und nach das Wasser verdrängen und die Flasche füllen. Sobald dies geschehen, wird die Flasche, unter Wasser, gut verkorkt und kann nun wieder aufrecht gestellt werden. Nun giesst man schnell 1 ccm Schwefelkohlenstoff hinein, den man durch kräftiges Schütteln sich verflüchtigen lässt, wobei mit der Handfläche die Flasche zuzuhalten ist. Mit einem Streichholz zündet man es nun an der Flaschenmündung an und hat sofort das schöne, äusserst lebhaft violette Licht.

Mit dieser Methode ist es gar nicht schwer, ein Experiment zu machen; es empfiehlt sich jedoch, mit besonderer Vorsicht vorzugehen, nicht allein, um gute Resultate zu erhalten, sondern auch, um Explosionen zu vermeiden. Eine Explosion kann dann erfolgen, wenn in die mit Gas und Schwefelkohlenstoff gefüllte Flasche eine grössere Luftmenge vor der Entzündung zuströmt. Wenn das Experiment in dem angegebenen kleinen Massstabe gemacht und zur grösseren Vorsicht die Flasche in einen alten Lappen eingewickelt

wird, kann der von einer eventuellen Explosion anzurichtende Schaden allerdings nicht gross sein; besser ist es jedoch, dieselbe zu vermeiden.

Bei der Behandlung des Schwefelkohlenstoffes muss man wegen seiner grossen Flüchtigkeit und Entzündbarkeit die grösste Vorsicht anwenden.

Zur leichteren Erzeugung dieses Lichtes wurden verschiedene Lampentypen konstruiert. Unter diesen ist diejenige von Delachenal und Mermet wohl die beste und fast frei von jeder Gefahr.

In ein mit zwei Leitungsrohren versehenes Gefäss von etwa 500 ccm Inhalt bringt man Stücke von porösen Stoffen, wie Kohle, Bimsstein u. s. w., die mit Schwefelkohlenstoff getränkt sind. Durch die eine Röhre lässt man das in einer Flasche entwickelte Stickstoffoxyd eintreten; die zweite Leitung steht mit einer 20 cm langen Glasröhre in Verbindung, in welcher sich zusammengewickelter Eisendraht befindet. Dies ist eine Sicherheitseinrichtung, damit die Flamme nicht in das Innere des den Schwefelkohlenstoff enthaltenden Behälters eindringt. Dieser Eisendraht wirkt ähnlich wie das Metallnetz bei den Grubenlampen, welches den Zweck hat, die innere Flamme zu verhindern, sich nach aussen zu verbreiten. Nachdem der Stickstoffoxydstrom sich mit Schwefelkohlenstoffdämpfen im Behälter gesättigt hat, gelangt er durch das Sicherheitsrohr in einen, dem Bunsenschen ähnlichen Brenner (ohne Luftsaugvorrichtung), wo er angezündet wird. Auch in dem Brenner befindet sich Eisendraht zur Sicherheit. Die bei der Verbrennung entstehenden Gase müssen durch eine Leitung aus dem Lokal entfernt werden.

Trotz der beschriebenen und anderer Vorrichtungen, mit denen man den Zweck verfolgte, die Nachteile des Schwefelkohlenstoff-Lichtes teilweise zu beseitigen, bleiben deren noch so viele, dass eine ausgedehnte Anwendung des genannten Lichtes ausgeschlossen ist und vielleicht niemals möglich werden wird. Als Vorteile sind allerdings seine Billigkeit, seine Intensität und seine grosse Aktinität hervorzuheben.

Die bedeutende Aktinität dieses Lichtes wird durch den schon im Jahre 1855 von Babo gemachten Versuch bestätigt. Er behauptet, mit der Verbrennung von 2 Liter, mit Schwefelkohlenstoff-Dämpfen gesättigten Stickstoffoxyde eine Photographie auf Kollodium in 1 Sekunde erhalten zu haben.

*   *   *

Wir haben noch andere aktinische, nicht zu übersehende, wenn auch weniger wichtige Lichtquellen. Darunter ist das bengalische Licht, das bei der Verbrennung einer Mischung von Kaliumnitrat, Schwefelblüten und Schwefelantimon oder Kaliumchlorat, Schwefel und Zucker entsteht, von Wichtigkeit. Man nehme:

Salpeter	6 Teile,
Schwefelblüte	2 „
Schwefelantimon	1 Teil,
Kaliumchlorat	4 Teile,
Schwefel	2 „
Zucker	1 Teil.

Die einzelnen Substanzen werden zunächst fein gepulvert und dann auf Papier gemischt. Ziemlich bemerkenswerte Aktinität besitzt auch das durch die Verbrennung von Phosphor und Schwefel im reinen Sauerstoff entstehende Licht.

In letzter Zeit hat man gefunden, dass auch das fein gepulverte, mit oxydierenden Substanzen gemischte Aluminium ein ziemlich intensives, dem des Magnesiums ähnliches Licht liefern kann.

Man verwendet:

gepulvertes Aluminium	21,7 Teile,
Schwefelantimon	13,8 „
Kaliumchlorat	64,5 „

oder nach Dr. Demole:

gepulvertes Aluminium	1 Teil,
hypermangansaures Kali	2 Teile.

* * *

In neuerer Zeit wurde noch eine andere Lichtquelle, nämlich das Acetylenlicht, eingeführt, welches allerdings nicht die Helligkeit der vorher besprochenen Lichtarten besitzt, jedenfalls aber wegen seiner chemischen Wirkung ziemlich bemerkenswert ist. Das Acetylengas wird durch Behandlung des Calciumkarbids mit Wasser erhalten. Das Calciumkarbid erhält man durch Erhitzen einer Mischung von gebranntem Kalk und Kohle auf sehr hohe Temperatur (im elektrischen Ofen). Die zwischen dem Kalk (Calciumoxyd) und der Kohle vor sich gehende Reaktion ist die folgende:

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Kohle}}{3C} = \underset{\text{Calciumkarbid}}{CaC_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO}.$$

Die Wirkung des Wassers auf Calciumkarbid (welches aus einer grauen, sehr harten Masse besteht) entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumkarbid}}{CaC_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kalk}}{CaO} + \underset{\text{Acetylengas}}{C_2H_2}.$$

1 kg Calciumkarbid entwickelt etwa 65 Liter Acetylengas. Die Leuchtkraft dieses Gases kann als zehnmal stärker wie die des gewöhnlichen Leuchtgases angesehen werden. Es gibt verschiedenartige, sehr bequeme, absolut gefahrlose Einrichtungen im Handel, welche den kompletten Gaserzeuger enthalten. Will man sich mehrerer Lampen auf einmal bedienen, so hat man einen separaten Generator und eine Leitung nötig, um das Gas zu den verschiedenen Brennern zu leiten.

* * *

Einen sehr wichtigen, zu eingehenden Studien Anlass gebenden Stoff hat heutigen Tages die Darstellung des sogen. kalten Lichtes gegeben.

Wir haben gesehen, dass die Darstellung aller, heute benutzten künstlichen Lichtarten stets mit erheblicher Wärmeerzeugung verbunden ist und dass dieses Licht dem Glühendwerden mehr oder weniger stark erhitzter Körper seine Entstehung verdankt. Durch die Erzeugung leuchtender Kraft entsteht ein grosser Verlust an Energie, weil der grössere Teil derselben in Wärme umgewandelt wird und deshalb zur Lichterzeugung nicht benutzt werden kann.

Es ist daher leicht einzusehen, dass die Herstellung eines sogen. „kalten Lichtes“ grosse Vorteile bieten wird; die ganze Energie wird in diesem Falle in Licht verwandelt, wodurch grosse ökonomische Vorteile entstehen.

Leitet man einen elektrischen Wechselstrom durch Röhren, welche sehr verdünnte Gase enthalten und mit zwei Platinelektroden versehen sind (Geisslersche Röhren), so erhält man ein kaltes, jedoch wenig intensives Licht. Aus Amerika wird jedoch berichtet, dass es einem Herrn Moore mittels eines, in solche Röhren geleiteten Stromes mit einer ausserordentlich grossen Anzahl von Unterbrechungen (etwa 60000 per Minute) gelungen sei, ein sehr intensives und photographisch wirksames kaltes Licht zu erhalten.

* * *

Der Vergleich zwischen den verschiedenen künstlichen aktinischen Lichtquellen zur Bestimmung des grösseren Aktini-

tätsgrades ist nicht so leicht. Auf welche Weise kann man z. B. entscheiden, ob das Magnesium- oder das Hydroxygengas-Licht grössere Aktinität besitzt? Aendern wir den Druck der beiden Gase und die Oberfläche des Kalkzylinders, so werden wir Lichteffekte verschiedener Intensität erhalten. Dasselbe geschieht bei dem Magnesiumlicht, je nach der Menge des vorhandenen brennbaren Metalles und der Verbrennungsverhältnisse.

Wie soll man nun die Gewichtsmenge des Magnesiums wählen, um das damit erzeugte Licht mit dem unter bestimmten Verhältnissen erhaltenen Drummondschen Licht in Bezug auf Aktinität vergleichen zu können? Die spektroskopische Prüfung kann nur zum Vergleich zweier, untereinander sehr verschiedenen Lichtquellen von verschiedener Aktinität dienen; der Mangel an stärker brechbaren Strahlen in dem Spektrum des einen und deren reichliches Vorhandensein in dem anderen bietet eine genügende Sicherheit bei der Beurteilung derselben.

Handelt es sich jedoch um zwei, in Bezug auf Aktinität voneinander wenig abweichende Lichtquellen, so kann die Spektraluntersuchung ebenfalls nicht angewendet werden, da beide Lichtquellen die am stärksten brechbaren Strahlen des Spektrums enthalten; aber die eine kann beispielsweise mehr violettes und die andere mehr blaues Licht enthalten. Man bedenke ausserdem, dass die, grosse chemische Energie besitzenden ultravioletten Strahlen im Spektrum nicht sichtbar sind. Die meisten der Zahlenangaben, welche zu Vergleichen zwischen der aktinischen Kraft der verschiedenen Lichtquellen dienen sollen, haben, meiner Ansicht nach, nur einen sehr problematischen Wert, da bei allen die oben geschilderten Umstände wenig oder gar nicht berücksichtigt wurden. Ein rationeller Vergleich ist allerdings nicht leicht anzustellen. Man muss sich daher mit den Angaben begnügen, welche dadurch gewonnen werden können, dass man unter entsprechenden Verhältnissen Lichtquellen gleicher, durch photometrische Messungen zu bestimmender Intensität schafft, deren Aktinität dann mit Hilfe der im nächsten Kapitel zur Besprechung gelangenden, chemischen und photographischen Methoden ermittelt wird. Diese Methode setzt aber ein gewisses Verhältnis zwischen der aktinischen Wirkung eines Lichtes und der Helligkeit desselben für das Auge voraus, was jedoch nicht zutrifft.

VIII. Kapitel.

Aktinometrie.

Aktinometrie und Photometrie. — Messung der Aktinität durch chemische Erscheinungen. — Chlor- und Wasserstoff-Aktinometer von Bunsen und Roscoe. — Allgemeines über die bei der Aktinometrie als Grundlage dienende chemische Erscheinungen. — Einheiten bei Messungen der Lichtintensität. — Einheit bei Messungen der chemischen Wirksamkeit. — Aktinometrie durch Chlorwasser. — Aktinometrie durch Eisenchlorid und Oxalsäure. — Aktinometrie durch Sublimat und Oxalsäure. — Form der aktinometrischen Apparate. — Wert der Angaben durch chemische Photometer. — Aktinometer aus photographischem Papier.

Es ist sehr wichtig, sei es zu wissenschaftlichen oder zu praktischen Zwecken, die chemische Energie, d. h. den Aktinitätsgrad einer Lichtquelle messen zu können. Eine solche Messung bezeichnet man mit dem Namen „Aktinometrie“ oder „chemische Photometrie“.

Die eigentliche Photometrie darf jedoch mit der Aktinometrie nicht verwechselt werden; die erste gibt den Helligkeitsgrad eines Lichtes an und kann mit den gewöhnlichen Photometern, wie die Physik lehrt, ausgeführt werden; die zweite bestimmt die chemische Wirksamkeit desselben.

Die Messung der Aktinität eines Lichtes kann nach den chemischen Erscheinungen, welche unter der Wirkung der, am stärksten brechbaren Spektralstrahlen hervorgebracht werden, d. h. derjenigen Strahlen, welche wir chemisch wirksame genannt haben, ausgeführt werden.

Die Erscheinung der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, wodurch Salzsäure gebildet wird, benutzten zuerst Draper, später Bunsen und Roscoe. Setzt man die in einem Glasgefäss enthaltene Mischung der beiden Gase dem direkten Sonnenlicht aus, so geht die Verbindung des Wasserstoffes mit dem Chlor augenblicklich unter heftiger und gefährlicher Explosion vor sich. Wenn dagegen dieses Gefäss mit der Mischung dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt wird, so verbinden sich die beiden Gase allmählich und regelmässig, so dass die Menge der in einem bestimmten Zeitraum verbundenen Gase als Massstab der chemischen Energie der betreffenden Lichtquelle dienen kann.

Der von Bunsen und Roscoe zu ihren Untersuchungen gebrauchte Apparat ist durchaus nicht einfach, das Prinzip aber, worauf derselbe beruht, ist jedoch leicht verständlich. Die Mischung von Chlor und Wasserstoff befindet sich in einem Glasbehälter, in Berührung mit gesättigtem Chlorwasser. Die sich unter dem Lichteinfluss bildende Salzsäure löst sich mit grosser Leichtigkeit in Wasser und das Volumen der Gasmischung wird sich, wie man finden wird, nach und nach vermindern. Diese allmähliche Volumenverringerung der Gase kann mit dem Apparat genau bestimmt werden und dient als Massstab für den Aktinitätsgrad des Lichtes.

Natürlich muss die zur Ermittelung des aktinischen Wertes einer Lichtquelle als Grundlage benutzte chemische Erscheinung unter denselben Lichtverhältnissen immer wieder regelmässig vor sich zu gehen. Die Substanz oder die Mischung von Substanzen, welche unter dem Lichteinfluss Veränderungen erleiden, müssen den zu vergleichenden verschiedenen Lichtquellen stets unter identischen genauen Verhältnissen und auf dieselbe Dauer ausgesetzt werden.

Auch für das Licht, wie für alle Energieformen, ist man bestrebt gewesen, eine Masseinheit einzuführen. Bunsen und Roscoe wählten dazu als Normalflamme zum Vergleich der Lichtintensität die Flamme des aus einem Platinrohr von 7 mm Durchmesser ausströmenden, in der Luft brennenden Kohlenoxydgases; das Volumen des in der Sekunde ausströmenden Gases bei 0 Grad und 760 mm muss 5 ccm betragen.

Bei Zugrundelegung der Normalflamme als Masseinheit zur Bestimmung der Lichtintensität einer beliebigen Lichtquelle betrachten die Autoren als Einheit des aktinischen Wertes, die von der Normalflamme in 1 Sekunde auf 1 m Entfernung erzeugte chemische Wirkung. Auch andere Lichtquellen, wie z. B. das Licht einer Kerze oder einer Oellampe von bestimmten Dimensionen, sowie das Licht eines von einem elektrischen Strom bestimmter Intensität und Spannung durchzogenen Platindrahtes von gewisser Länge und Durchmesser wurden als Masseinheit zur Bestimmung der Lichtintensität vorgeschlagen. Auf dem im Jahre 1889 in Paris abgehaltenen photographischen Kongress wurde diejenige Flamme als Normalflamme bestimmt, welche durch das in einer Lampe von bestimmten Dimensionen brennende Amylacetat erzeugt wird. Diese Normalflamme wird auch

heute zu den, später zu besprechenden sensitometrischen Messungen allgemein benutzt. Wenn eine Einheitlichkeit in der Messung der Lichtintensität in irgend einer Weise fixiert ist, so bestimmt man die Aktinitätseinheit einer Lichtquelle, indem man die, von der Lichteinheit bei der Normalentfernung (1 m) in der Zeiteinheit (1 Sekunde) ausgeübte chemische Wirkung als Grundlage nimmt.

Gehen wir nun zu anderen chemischen Erscheinungen über, die als Grundlage bei der Bestimmung des aktinischen Wertes einer Lichtquelle dienen können.

Das gasförmige Element Chlor gibt, in Wasser gelöst, das sogen. Chlorwasser. Unter dem Einfluss aktinischer Strahlen erleidet das Chlorwasser eine chemische Veränderung, indem sich das Chlor unter Bildung von Salzsäure (welche sich im Wasser auflöst) mit dem Wasserstoff des Wassers verbindet, während der in Freiheit gesetzte Sauerstoff entweicht. Die Quantität der im Chlorwasser im ungebundenen Zustand vorhandenen Chlormenge kann auf chemischem Wege sehr leicht bestimmt werden.

Werden nun zwei Bestimmungen, und zwar die eine vor, die andere nach der Lichtwirkung gemacht, so kann man aus der verminderten Chlormenge die aktinische Kraft des Lichtes ermitteln.

Andere Aktinometer beruhen auf der Tatsache, dass eine aufgelöste Mischung von Eisenperchlorid in Oxalsäure oder von Urannitrat in Oxalsäure im Licht Kohlensäure entwickelt, welche in einer graduierten Röhre gemessen werden kann.

Bei diesen Aktinometern gibt das Volumen der entwickelten Kohlensäure die chemische Energie des tätig gewesenen Lichtes an.

Die unter dem Lichteinfluss zwischen dem Eisenperchlorid und der Oxalsäure eintretende Reaktion, wodurch sich die Kohlensäure entwickelt, wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$\underset{\text{Eisenperchlorid}}{Fe_2 Cl_6} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2 O_4 H_2} = \underset{\text{Ferrochlorid}}{2 Fe Cl_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{2 H Cl} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2 CO_2}$$

Daraus ergibt sich, dass die chemische Wirkung des Lichtes auch aus der sich bildenden Eisenchlorürmenge, anstatt aus der Kohlensäure, ermittelt werden kann.

Ein anderes, bei der chemischen Photometrie angewandtes Prinzip beruht auf der Wirkung der Oxalsäure auf gelöstes

Quecksilberchlorid. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4H_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,HCl + 2\,CO_2.$$

Quecksilberchlorid Oxalsäure Quecksilberchlorür Salzsäure Kohlensäure

Das sich bildende Quecksilberchlorür ist eine unlösliche Substanz, welche gesammelt und gewogen werden kann. Aus deren Gewicht kann man die chemische Energie des Lichtes, unter dessen Wirkung die chemische Veränderung stattgefunden, bestimmen. Wir könnten hier noch weitere Prinzipien erläutern, welche anderen aktinometrischen Methoden zu Grunde liegen; allein dies ist überflüssig. Aus dem Gesagten wird jeder leicht verstanden haben, dass bei allen Methoden die chemische Energie einer Lichtquelle aus der volumetrischen oder quantitativen Bestimmung eines bei der Reaktion entstehenden Körpers ermittelt wird.

Ueber die zu solchen Bestimmungen dienenden Apparate ist nicht viel zu sagen. Wenn der unter dem Lichteinfluss entstehende Körper nicht gasförmig ist, so sind keine eigentlichen Apparate erforderlich. Eine Glasschale von bestimmter und konstanter Form und Grösse enthält die Substanz oder die Substanzen, die unter dem Lichteinfluss eine gewisse Reaktion hervorrufen sollen.

Derselbe Behälter wird unter stets gleichen Bedingungen den verschiedenen, zu vergleichenden Lichtquellen, unter welchen auch die als Masseinheit angenommene sich befinden muss, ausgesetzt; die darauffolgenden chemischen Bestimmungen geben dann für die verschiedenen Lichtquellen, deren Reaktionsgrad und mithin deren Aktinitätsgrad an.

Ist der zu bestimmende Körper gasförmig, so hat man eigens hierzu gebaute Apparate, wo man das sich entwickelnde Gasvolumen beobachten und messen und aus demselben die Energie des Lichtes ermitteln kann.

Bevor wir die Betrachtungen über die chemische Photometrie abschliessen, ist noch zu bemerken, dass die dabei gemachten Angaben als keine absoluten betrachtet werden können; dies ist dem Umstand zuzuschreiben, dass nicht alle sogen. aktinischen Strahlen des Spektrums in gleicher Weise chemische Erscheinungen verursachen.

Die blauen Strahlen können bei gewissen chemischen Vorgängen grössere Wirkung als die violetten Strahlen hervorbringen. Wird nun eine solche Erscheinung als Basis einer aktinometrischen Methode genommen, so kann man zu der

Annahme verleitet werden, dass eine an blauen Strahlen reichere Lichtquelle aktinischer sei, als eine andere, mehr violette Strahlen enthaltende, wenn auch in Wirklichkeit diese letztere eine grössere Gesamtmenge aktinischer Strahlen enthalten kann.

Eben aus diesem Grund kann man den, bei dem aktinometrischen Vergleich verschiedener Lichtquellen erhaltenen Angaben nur einen relativen Wert einräumen. Nur bei der Messung der chemischen Wirksamkeit ein und derselben Lichtquelle, ob diese nun das Tages- oder ein künstliches Licht ist, haben die aktinometrischen Angaben einen grösseren Wert.

Mehr als alle erwähnten chemischen finden in der Praxis die aktinometrischen Methoden mit photographischen Papieren Anwendung, welche allerdings nur annähernde, aber in manchen Fällen wertvolle Angaben liefern können.

Die Aktinometer oder Photometer mit photographischen Papieren sind nach zwei Prinzipien konstruiert. Entweder wird das Papier bis zur Erreichung einer gewissen Färbung in einer bestimmten Zeit exponiert und danach die Lichtenergie bestimmt, oder man exponiert es unter einer Skala von verschiedenen Durchsichtigkeitsgraden und beobachtet nun, bis zu welchem dieser Grade das Licht in einer gewissen Zeit durchdringt.

Die Photometer der ersten Type sind weniger praktisch, besitzen jedoch, wenn sorgfältig angewandt, bei ihren Angaben eine grössere Sicherheit.

Diese Photometer mit Durchsichtigkeitsskala werden auch mehrfach angewendet; sie leisten hauptsächlich beim Druck photographischer Papiere, bei denen das Bild nicht direkt zum Vorschein kommt, wie z. B. beim Pigmentdruck, beim Gummidruck u. s. w., ausgezeichnete Dienste.

IX. Kapitel.

Die Silbersalze.

Einige Worte über die Geschichte der Entdeckung der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze. — Der Einfluss der Entdeckung der Entwicklungsfähigkeit der Silbersalze auf die Photographie. — Silbernitrat. — Praktisches Herstellungsverfahren desselben. — Chemische Reaktionen bei der Auflösung des Silbers in Salpetersäure und bei der Reinigung des Silbernitrats. — Ammoniakalisches Silbernitrat. — Chlorsilber. — Herstellung. — Eigenschaften. — Wirkung des Lichtes auf das Chlorsilber. — Bromsilber. — Herstellung. — Verschiedene Formen des Bromsilbers. — Eigenschaften. — Jodsilber, Herstellung, Eigenschaften. — Sichtbare Empfindlichkeit der drei Silberverbindungen Chlor-, Brom- und Jodsilber.

Da die Photographie grösstenteils auf der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze beruht, so ist es unbedingt notwendig, die Herstellungsmethoden und die Eigenschaften der wichtigsten Silbersalze zu prüfen, bevor man zum Studium der photographischen Prozesse übergeht.

Zahlreiche, ja fast alle Silbersalze sind lichtempfindlich; wir werden uns indessen nur mit den für den Negativprozess wichtigsten befassen. Der erste, welcher auf die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze aufmerksam gemacht hat, scheint Schulze, ein Deutscher, gewesen zu sein (1727). Er studierte aber nur die Wirkung des Lichtes auf das Silbernitrat; die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers wurde erst im Jahre 1757 von Professor Beccarino in Turin entdeckt.

Durch spätere Studien über andere Silbersalze wurde sodann das der Entwickelung der Photographie notwendige Terrain geschaffen. Wahrscheinlich aber würde die Photographie ohne die Entdeckung Daguerres keine grossen Fortschritte gemacht haben.

Die Schwärzung der Silbersalze am Licht ist ein Phänomen, welches dem Auge nicht verborgen bleiben konnte und wäre daher auf jeden Fall, früher oder später, entdeckt worden.

Aber die Eigenschaft vieler Silbersalze und namentlich der Haloïdsalze (Chlor-, Brom- und Jodsilber), durch sehr kurze Lichteinwirkung derartig in völlig unsichtbarer Weise verändert zu werden, dass diese Veränderung durch spezielle Agentien (Entwickler) sichtbar gemacht werden kann, ist eine derartige, wie sie von niemandem vorauszusehen war; und

wenn der glückliche Zufall, welchen Daguerre benutzte, nicht eingetreten wäre, so würde die Entdeckung Schulzes und aller anderen über die sichtbaren Veränderungen der Silbersalze am Licht umsonst gemacht worden und die Berichte darüber tote Buchstaben geblieben sein. Gehen wir nun zur Beschreibung der Darstellung der wichtigsten Silbersalze und deren besonderen Eigenschaften über. Silbernitrat ($AgNO_3$).

Das Silbernitrat oder Silberazotat kann als Ausgangspunkt für die Herstellung aller Silbersalze angesehen werden. Es können zwar viele Silbersalze auch auf anderem Wege dargestellt werden; in der Praxis stellt man sie jedoch stets aus Silbernitrat her.

Das Silbernitrat wird durch Behandlung des Silbers mit Salpetersäure gewonnen. In eine Porzellanschale bringt man konzentrierte Salpetersäure und metallisches Silber unter Zusatz von Wasser. Für jeden Gewichtsteil Silber nimmt man 1 Vol. konzentrierte Salpetersäure (1,40 spez. Gew.) und etwa 1 Vol. destilliertes Wasser. Bei mässigem Erhitzen der Schale löst sich das Silber unter Entwicklung reichlicher roter Dämpfe schnell auf. Die dabei auftretende Reaktion wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\underset{\text{Silber}}{Ag} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H}. \tag{1}$$

Der Wasserstoff entwickelt sich grösstenteils jedoch nicht, da er in Gegenwart der Salpetersäure zu folgender Reaktion Anlass gibt:

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H} = \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{NO}. \tag{2}$$

Die roten Dämpfe entstehen durch die Berührung des Stickoxyds mit der Luft. Wenn man die, zur Umwandlung einer bestimmten Menge Silber in Nitrat erforderliche Menge Salpetersäure genau chemisch berechnen will, so genügt es nicht, nur die nach der Gleichung (1) erforderliche Menge derselben zu berechnen, sondern es muss auch die nach Gleichung (2) notwendige Menge derselben berücksichtigt werden.

Nach vollkommener Lösung des Silbers wird die Temperatur erhöht, um die Flüssigkeit zu verdampfen und das Silbernitrat zu schmelzen. Das geschmolzene und abgekühlte Silbernitrat erscheint als eine weisse Masse. Das mit dem

Silber des Handels erhaltene Silbernitrat ist jedoch grünlich oder bläulich gefärbt.

Diese Färbung ist der Gegenwart einer kleinen Menge Kupfernitrat zuzuschreiben, da das Silber des Handels stets eine kleine Menge Kupfer enthält. Kleine Mengen Kupfernitrat spielen in den meisten Fällen bei dem zu photographischen Zwecken dienenden Silbernitrat keine Rolle. Da aber für den Handel ein absolut weisses Silbernitrat erforderlich ist, so muss man es einer Reinigung unterziehen.

Zu diesem Zweck muss das geschmolzene Silbernitrat nach völligem Verdunsten der Flüssigkeit 20 bis 30 Minuten lang auf ziemlich hoher Temperatur erhalten werden, wodurch sich das vorhandene Kupfernitrat in Kupferoxyd verwandelt, welches der geschmolzenen Masse ein schwarzes Aussehen verleiht, und in Stickstoffdioxyd- und Sauerstoffgas, welche entweichen. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$\underset{\text{Kupfernitrat}}{Cu(NO_3)_2} = \underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}.$$

Bei dieser verlängerten Schmelzung, welche die völlige Zersetzung des Kupfernitrats bezweckt, erleidet das Silbernitrat eine geringe Veränderung.

Die Zersetzung desselben kann entweder unter Bildung von **Silbernitrit** (salpetrigsaurem Silber) oder von metallischem Silber geschehen, welch letzteres in Gestalt eines schwarzen Pulvers sich in der geschmolzenen Masse niederschlägt.

Die, diese Entstehung von Silbernitrit und von metallischem Silber erklärende Gleichungen stellen sich folgendermassen dar:

$$(1) \qquad \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} = \underset{\text{Silbernitrit}}{AgNO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O},$$

$$(2) \qquad \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} = \underset{\text{Silber}}{Ag} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{NO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O},$$

d. h. es bildet sich in diesem letzteren Fall, neben dem in Form schwarzen Pulvers in der Masse sich absetzenden metallischen Silber, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff. Im ersteren Fall dagegen Sauerstoff und das sehr wenig lösliche Silbernitrit.

Wenn die geschmolzene Masse erkaltet ist, behandelt man sie mit Wasser und erhitzt; auf diese Weise löst sich das ganze Silbernitrat auf, während das Kupferoxyd und die kleine Menge reduziertes Silber, sowie fast das ganze Silbernitrit ungelöst bleiben. Das Ganze wird durch gutes Filtrier-

papier filtriert, wodurch die ungelösten Bestandteile entfernt werden. Die filtrierte Flüssigkeit wird, nachdem sie mit Salpetersäure angesäuert wurde, nochmals verdampft und das Silbernitrat geschmolzen. Dadurch erhält man ein vollkommen weisses und reines Präparat, welches (in Silberformen) in Stäbchen gegossen wird.

Das gut hergestellte Silbernitrat soll säurefrei sein; ein Tropfen der Lösung bringt keine Rötung auf blauem Lackmuspapier hervor, was die absolute Abwesenheit von Säure beweist. Wenn die Herstellung keine sorgfältige war, können kleine Mengen Silbernitrit ($AgNO_2$), ein fast unlösliches Salz, welches, wie bereits erwähnt, bei der Schmelzung des Silbernitrats durch Reduktion entstehen kann, in dem Präparat enthalten sein.

Die Gegenwart von Silbernitrit erkennt man daran, dass das geschmolzene Silbernitrat in reinem Wasser nicht ganz löslich ist, sondern einen weissen Niederschlag in der Lösung zurücklässt. Derselbe kann durch Zusatz von etwas Salpetersäure und durch Erwärmen der Flüssigkeit aufgelöst werden. Durch diese Eigenschaft, sich beim Erhitzen in verdünnter Säure in der Wärme aufzulösen, unterscheidet sich das Silbernitrit vom Chlorsilber, welches nicht selten auch das Silbernitrat verunreinigt.

Die Gegenwart von Silbernitrit scheint bei dem zur Herstellung von Bromsilber-Gelatineplatten bestimmten Silbernitrat eine schädliche Wirkung auszuüben.

Das geschmolzene Silbernitrat des Handels ist oft mit Kaliumnitrat, mit Bleinitrat und mit anderem salpetersauren Salz verfälscht. Solche Verfälschungen können nur mit Hilfe der chemischen Analyse nachgewiesen werden.

Ausser dem geschmolzenen kommt im Handel auch das kristallisierte Silbernitrat vor, welches durch Erkaltenlassen einer warmen, aus dem geschmolzenen Präparat hergestellten Lösung gewonnen wird. Bei 100 Grad ist die Löslichkeit des Silbernitrats doppelt so gross als bei gewöhnlicher Temperatur, so dass sich das Silbersalz beim Erkalten einer konzentrierten Lösung nach und nach in Kristallform absetzt. Auf diese Weise erhält man jedoch nur sehr kleine Kristalle. Wenn man grössere Kristalle erhalten will, so muss man eine gesättigte kalte Silbernitratlösung bereiten, die man dann in Gefässen mit weiter Oeffnung allmählich verdunsten

lässt (im Exsikkator). Durch diese langsame Verdunstung gewinnt man ziemlich grosse Kristalle von Silbernitrat.

Das kristallisierte Silbernitrat ist schwerer zu verfälschen, als das gegossene; nicht selten zeigt es jedoch saure Reaktion; bei seiner Eigenschaft, mit dem Natriumnitrat kristallisierte Doppelsalze zu liefern, ist übrigens auch eine Verfälschung desselben möglich.

Da das kristallisierte Silbernitrat kein Kristallwasser enthält, so hat es denselben Wert, wie das geschmolzene Silbernitrat.

Betrachtet man die Gleichung, welche die Herstellung des Silbernitrats veranschaulicht, d. h.:

$$Ag + HNO_3 = AgNO_3 + H,$$

so sieht man, dass jedes Atom Silber 1 Molekül Silbernitrat liefert; da nun das Gewicht eines Silberatoms 108 und dasjenige eines Moleküls Silbernitrat:

$$108 + 14 + (13 \times 16) = 170$$

beträgt, so kann man sagen, dass je 108 Gewichtsteile Silber theoretisch 170 Gewichtsteile Silbernitrat liefern, mit anderen Worten, dass jedem Gewichtsteil reinen Silbers, 1,574 Gewichtsteile Silbernitrat entsprechen. In der Praxis kann jedoch, infolge des niemals reinen Zustandes des Silbers und der bei der Herstellung unvermeidlichen Verluste die theoretische Menge nie genau erreicht werden.

Hinsichtlich der Eigenschaften des Silbernitrats ist zu bemerken, dass es in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Wenn es in Berührung mit reiner, von organischen Staubpartikeln freier Luft aufbewahrt wird, so verändert es sich, selbst bei längerem Einwirken des Lichtes, wenig oder gar nicht. Bei Berührung dagegen mit unreiner Luft wird es mit der Zeit infolge der Gegenwart organischer Substanzen schwarz, und zwar um so rascher, wenn das Licht die reduzierende Wirkung der organischen Stoffe unterstützt. Es erscheint daher geboten, das Silbernitrat in gut verschlossenen gelben Gläsern aufzubewahren.

Viele organische Substanzen sind im stande, das Silbernitrat durch Reduktion zu schwärzen; dieser Reduktionsprozess ist nicht schwer zu begreifen. Ein Teil des im Silbernitrat enthaltenen Sauerstoffes verbindet sich mit den organischen Stoffen; der Stickstoff entweicht in Form von Stickstoffoxyd (*NO*) und das Silber wird frei; vermöge seiner

äusserst feinen Verteilung erscheint es schwarz. Vermöge seiner Eigenschaft, organische Substanzen zu oxydieren, wie das auch die Wärme tut, findet es in der Medizin als Aetzmittel Anwendung.

Die Silbernitratflecke auf der Haut oder wo anders, können mit drei- bis vierprozentiger Cyankaliumlösung entfernt werden, weil dadurch das metallische Silber gelöst wird.

Auf hohe Temperatur erhitzt, zersetzt sich das Silbernitrat vollkommen und es bleibt nur das metallische Silber zurück.

* * *

Ammoniakalisches Silbernitrat (salpetersaures Silberoxydammoniak). Bei der Herstellung sehr empfindlicher Bromsilberemulsionen verwendet man häufig an Stelle des Silbernitrats das ammoniakalische Silbernitrat. Dieses letztere wird erhalten durch Zusatz von Ammoniak zu einer Silbernitratlösung, bis der anfangs sich bildende, aus Silberoxyd bestehende Niederschlag wieder gelöst ist. Lässt man die Flüssigkeit verdunsten, so kristallisiert eine Substanz, welcher nach Mitscherlich die Formel:

$$2\,NH_3,\ Ag\,NO_3$$

entspricht.

Nach dieser Formel sollte man, um eine reine Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat ohne Ammoniaküberschuss zu erhalten, zu einer 170 Gewichtsteile Silbernitrat enthaltenden Lösung, genau 34 Gewichtsteile reines Ammoniak ($H_3\,N$) zusetzen. In der Praxis genügt jedoch die theoretische Menge Ammoniak nicht, um den ganzen Niederschlag zu lösen, sondern es ist stets ein Ueberschuss an Ammoniak erforderlich.

Mittels eines Kunstgriffes ist es jedoch möglich, Lösungen von ammoniakalischem Silbernitrat, mit geringem Ammoniakgehalt, anstatt mit Ueberschuss desselben, herzustellen, wie solches zuweilen bei Herstellung von Bromsilber-Gelatine-Emulsionen geringerer Empfindlichkeit vorkommt.

Die Silbernitratlösung wird nämlich in zwei gleiche Teile geteilt, von denen die eine Hälfte mit so viel Ammoniak versetzt wird, als zum Auflösen des Niederschlages erforderlich ist; während zu der anderen Hälfte etwas Ammoniumnitrat zugesetzt wird. Die beiden Lösungen geben, miteinander gemischt, eine zur Herstellung weniger empfindlicher Emulsionen

geeignete klare Flüssigkeit. Die höchste Empfindlichkeit der Emulsionen wird jedoch erreicht durch Verwendung einer ohne diesen Kunstgriff, d. h. durch einfachen Zusatz von Ammoniak bis zum vollkommenen Auflösen des Niederschlages gewonnenen Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat.

* * *

Chlorsilber (*AgCl*). Das Chlorsilber kommt in Natur in den Silbergruben vor, hat kristallinisches Aussehen und eine bläuliche Färbung. Dieses natürliche Silberchlorid findet keine Verwendung, ausser zur Gewinnung des Silbers.

Auf künstlichem Wege kann das Chlorsilber auf zweierlei Art erhalten werden. Entweder durch Einwirkung des Chlors auf metallisches Silber:

$$\underset{\text{Silber}}{Ag} + \underset{\text{Chlor}}{Cl} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl}$$

oder durch Einwirkung von Salzsäure oder einer löslichen Chloridverbindung auf salpetersaures Silber:

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}.$$

Diese letztere Methode ist die bei der Herstellung des Chlorsilbers allgemein benutzte. Lässt man an Stelle der Salzsäure die löslichen Metallchloride einwirken, so hat man eine analoge Reaktion; nur entsteht eine salpetersaure Verbindung an Stelle der Salpetersäure. So z. B. erhält man mit dem Natriumchlorid das Natriumnitrat:

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} + \underset{\text{Natriumchlorid}}{NaCl} = \underset{\text{Silberchlorid}}{AgCl} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{NaNO_3}.$$

Aus diesen Gleichungen geht hervor, dass für die Umwandlung von 170 Gewichtsteilen Silbernitrat folgende Gewichtsmengen von Chloriden erforderlich sind:

Natriumchlorid	58,50	Teile,
Kaliumchlorid	74,50	„
Ammoniumchlorid	53,50	„
geschmolzenes Calciumchlorid .	55,50	„
kristallisiertes Kadmiumchlorid	109,50	„
Lithiumchlorid	42,00	„
kristallisiertes Strontiumchlorid	133,00	„

Aus der chemischen Gleichung geht hervor, dass mit 170 Gewichtsteilen Silbernitrat (108 Gewichtsteilen Silber entsprechend) 143,50 Gewichtsteile Chlorsilber erhalten werden.

Das auf die beschriebene Weise erhaltene niedergeschlagene Chlorsilber ist vollkommen weiss und hat ein

käsiges Aussehen; durch Schütteln der Flüssigkeit setzt sich das Chlorsilber sehr rasch in Klumpen ab. Um Chlorsilber in Kristallen zu erhalten, genügt es, dass man das durch Fällung erhaltene amorphe Chlorsilber in kochender konzentrierter Salzsäure auflöst. Die Menge des gelösten Chlorsilbers ist relativ klein; durch Verdunsten der Säure setzt sich jedoch das kristallisierte Chlorsilber in Oktaëdern am Boden ab. Das Chlorsilber ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkalichloriden und in den Chloriden der alkalischen Erden dagegen in kleinen Mengen löslich, in grösseren Mengen aber in Chlorammonium, Chlormagnesium u. s. w. In alkalischen Sulfitlösungen löst es sich in ziemlich beträchtlichen Mengen. Die bedeutendsten lösenden Eigenschaften für das Chlorsilber besitzen jedoch das Ammoniak, die Cyanide, die Hyposulfite der Alkalien, wie Natrium-, Kalium- und Ammoniumhyposulfit und die Schwefelverbindungen. Durch Ammoniak bildet sich ein, dem ammoniakalischen Silbernitrat analoges, lösliches, ammoniakalisches Silberchlorid, wodurch die lösende Wirkung des Ammoniaks erklärt ist. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei der Verdunstung der Flüssigkeit kein ammoniakalisches Salz, sondern das reine Chlorsilber in sehr kleinen Würfeln kristallisiert zurückbleibt.

Das Hyposulfit in Ueberschuss löst das Chlorsilber, weil es die Bildung von löslichen Natrium- und Silber-Doppelsalzen veranlasst.

$$\underset{\text{Chlorsilber}}{2\,AgCl} + \underset{\text{Natriumhyposulfit}}{3\,Na_2S_2O_3} = \underset{\text{Natriumchlorid}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Doppelhyposulfit}}{Ag_2Na_4(S_2O_3)_3}.$$

Bei der Auflösung von Chlorsilber in Cyankalium ist es ebenso; es löst das Chlorsilber, weil es sich mit demselben zu einem löslichen Doppelcyanid verbindet.

Andere, das Chlorsilber lösende Salze sind das Schwefelcyankalium und das Schwefelcyanammonium, diese wirken jedoch nur bei grösserer Konzentration ihrer Lösungen (20 bis 30 Proz.) auf das Chlorsilber; auch die lösende Wirkung der Schwefelcyanverbindung ist auf die Entstehung eines löslichen Doppelsalzes zurückzuführen.

Das kaseïnartige, durch Niederschlag des Silbernitrats mit Ammoniumchlorid gewonnene Chlorsilber kann in pulverförmiges oder körniges verwandelt werden, indem man in analoger Weise verfährt wie bei dem später zur Besprechung kommenden Bromsilber.

Das Chlorsilber schmilzt bei etwa 260 Grad; beim Erkalten erstarrt es zu einer durchsichtigen hornartigen Masse, die sich mit dem Messer schneiden lässt und von den alten Chemikern Hornsilber genannt wurde. Bei noch höherer Temperatur verflüchtigt es sich ohne Zersetzung.

Die Zersetzung findet dagegen statt, wenn man es mit Substanzen erhitzt, die fähig sind, mit dem Chlor Verbindungen einzugehen. Schmilzt man es z. B. mit Natrium- oder Kaliumkarbonat, mit Borax, mit Cyankalium u. s. w., so wird es zu metallischem Silber reduziert. Mit dem Natriumkarbonat erfolgt die Reaktion wie folgt:

$$\underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Chlorsilber}}{2\,AgCl} = \underset{\text{Natriumchlorid}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Silber}}{Ag_2}.$$

Die Reduktion erfolgt jedoch viel leichter, wenn man ausser Natriumkarbonat auch Kohle im Schmelztiegel hinzufügt, weil in diesem Falle der frei werdende Sauerstoff absorbiert wird.

$$\underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Kohle}}{C} + \underset{\text{Chlorsilber}}{2\,AgCl} = \underset{\text{Natriumchlorid}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Silber}}{Ag}.$$

Die uns am meisten interessierende Eigenschaft des Chlorsilbers ist jedoch die Fähigkeit, durch Lichtwirkung zersetzt zu werden. Dem Licht ausgesetzt, verändert sich das Chlorsilber sehr rasch, indem es zuerst eine violette, dann eine braune Färbung annimmt. Bei dieser Zersetzung wird Chlor entwickelt; das Silber wird jedoch nicht frei. Man nimmt an, dass es sich mit dem noch unveränderten Chlorid zu einem Silbersubchlorid von der Formel Ag_2Cl verbindet.

Die unter dem Lichteinfluss vor sich gehende Zersetzung kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\underset{\text{Chlorsilber}}{2\,AgCl} = \underset{\text{Silbersubchlorid}}{Ag_2Cl} + \underset{\text{Chlor}}{Cl}.$$

Von anderer Seite wird jedoch angenommen, dass das Silbersubchlorid der Formel Ag_2Cl_3 entspricht.

Die Untersuchungen Backers (Phot. News) scheinen jedoch den Beweis zu liefern, dass die aus dem Chlorsilber unter dem Einfluss des Lichtes sich bildende violette Verbindung kein Subchlorid, sondern ein Oxychlorid ist (Ag_2ClO).

Auch die neuesten Untersuchungen J. von Tugolessows (Phot. Korrespondenz, Oktober 1903) scheinen nachzuweisen, dass das Chlorsilber unter dem Lichteinfluss Sauerstoff aufnimmt. Er fand in der Tat, dass das in einem gläsernen,

zur Entfernung der Feuchtigkeit mit Chlorcalcium versehenen Exsikkator, dem Lichteinfluss ausgesetzte Chlorsilber an Gewicht zunimmt, was er der Entstehung einer Verbindung $Ag_2 Cl_2 O$ zuschreibt. Wir zweifeln sehr daran, dass eine derartige Erscheinung die Hauptsache ist, welche bei dem, dem Licht ausgesetzten Chlorsilber zu Tage tritt.

Die Theorie des Oxychlorids ist übrigens nicht neu: sie wurde bereits vor vielen Jahren aufgestellt, aber Carey Lea bewies, dass dieselbe sehr wenig haltbar sei. Die einfache Tatsache, dass das Chlorsilber auch ohne Berührung mit Sauerstoff (z. B. unter Benzin) schwarz wird, genügt schon, um diese Theorie zweifelhaft erscheinen zu lassen.

Wie dem nun auch sein mag: es scheint sicher zu sein, dass unter dem Einfluss des Lichtes kein Silber aus dem Chlorsilber frei wird, als höchstens nach einer sehr langen Einwirkung des Lichtes. Das geht aus dem Umstand hervor, dass das unter dem Lichteinfluss geschwärzte Chlorsilber von Salpetersäure kaum angegriffen wird; wäre dagegen freies Silber vorhanden, so müsste dieses dadurch sofort in Lösung übergehen. Das Ammoniak dagegen löst das Chlorsilber und lässt das metallische Silber zurück; man kann daher annehmen, dass das Silbersubchlorid durch die Wirkung des Ammoniaks zunächst in Silber und Chlorsilber zersetzt wird:

$$\underset{\text{Silbersubchlorid}}{Ag_2 Cl} = \underset{\text{Silber}}{Ag} + \underset{\text{Chlorsilber}}{Ag Cl}$$

und dass darauf das Chlorsilber vom Ammoniak gelöst wird.

Nach eingehenden Untersuchungen verschiedener Photochemiker scheint das Chlorsilber vom Licht nur dann zersetzt zu werden, wenn chlorabsorbierende Substanzen, wie Wasser u. s. w., zugegen sind (siehe auch unsere diesbezügliche Studie im Nachtrag).

So beobachtete z. B. Abney, dass vollkommen trockenes, in einer luftleeren Glasröhre eingeschlossenes Chlorsilber in keinerlei Weise vom Licht verändert wird.

Acworth zeigte, dass das auf 220 Grad erhitzte Chlorsilber selbst bei Luftzutritt gegen das Licht unempfindlich ist. Dies würde ausserdem beweisen, dass für die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers eine nur oberflächliche Feuchtigkeit ungenügend, dass es vielmehr erforderlich ist, dass die Wasserteilchen mit den Chlorsilberteilchen innigst gemengt sein müssen.

Jedoch nicht allein durch die Feuchtigkeit, sondern auch durch andere, chlorabsorbierende Substanzen kann eine Schwärzung erfolgen. Carey Lea hat nachgewiesen, dass, wenn man das geschmolzene Chlorsilber in Petroleum giesst, dasselbe lichtempfindlich wird, eben weil die geringen, von den Chlorsilberteilchen eingeschlossenen Spuren Petroleum als chlorabsorbierend wirken.

Nach den Untersuchungen von Sonstadt verwandelt sich das dem Licht ausgesetzte feuchte Chlorsilber in Subchlorid, indem gleichzeitig Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd entstehen; die Reaktion ist die folgende:

$$\underset{\text{Chlorsilber}}{4\,AgCl} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Silbersubchlorid}}{2\,Ag_2Cl} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} + \underset{\text{Wasserstoffsuperoxyd}}{H_2O_2}.$$

Nach Ansicht des Verfassers würde metallisches Silber nur dann entstehen, wenn der Wassergehalt gewisse Grenzen überschreitet.

Sonstadt beobachtete noch, dass das vom Licht geschwärzte, in einer verschlossenen Glasröhre einer Flamme ausgesetzte Chlorsilber wieder weiss wird.

Das Chlorsilber ist die lichtempfindliche Substanz, welche in sämtlichen photographischen, zum direkten Kopieren dienenden Papieren enthalten ist; aber auch bei der Darstellung einiger, für den Entwicklungsprozess bestimmter Emulsionen wird es benutzt. Ueber die Herstellungsart des Chlorsilberpapieres und über die Substanzen, welche zur Erlangung tieferer Schwärzen demselben zugesetzt werden, soll bei der Behandlung des Positivprozesses die Rede sein.

* * *

Bromsilber (*AgBr*). Giesst man zu einer sauren oder nicht sauren Silbernitratlösung eine Lösung von Bromkalium oder eines anderen löslichen Bromids, so erhält man einen Niederschlag von Bromsilber, während in der Flüssigkeit das Nitrat von Kalium oder einer anderen Base enthalten ist.

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} + \underset{\text{Bromkalium}}{KBr} = \underset{\text{Bromsilber}}{AgBr} + \underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3}.$$

Nach dieser Gleichung entsprechen 170 Gewichtsteile Silbernitrat 119 Gewichtsteilen Bromkalium.

Bei der Benutzung anderer Bromsalze sind die äquivalenten Verhältnisse für 170 Gewichtsteile Silbernitrat die folgenden:

Bromammonium	98 Gewichtsteile,
kristallisiertes Bromnatrium .	175 „
Bromcalcium	100 „
kristallisiertes Bromkadmium .	172 „
Bromlithium	87 „
kristallisiertes Bromstrontium .	177,5 „

Wenn man bei der Herstellung von Bromsilber eine grössere Menge Bromsalz als theoretisch erforderlich, d. h. einen Ueberschuss an Bromsalz verwendet, so zeigt der Bromsilberniederschlag eine blassgelbe Farbe, während derselbe vollkommen weiss ist, wenn die verwendete Bromsalzmenge zur vollständigen Fällung des Silbernitrats nicht ausreichend ist.

Wenn die beiden Flüssigkeiten im kalten Zustand gemischt werden, so hat das dabei entstehende Bromsilber in beiden Fällen ein käseartiges Aussehen. In der neutralen Flüssigkeit setzt es sich rascher ab als in der sauren. Das Absetzen kann in jedem Fall durch Schütteln beschleunigt werden. Die Bromsilberflocken vereinigen sich mit der Zeit in der Flüssigkeit zu einer plastischen Masse, welche, je nach dem ursprünglichen Aussehen des Bromsilbers, entweder schwach oder intensiv gelb gefärbt erscheint. Die aus der Flüssigkeit genommene plastische Masse erhärtet an der Luft zu einer undurchsichtigen Masse.

Durch heftiges Schütteln mit Wasser wird das käseartige Bromsilber pulverförmig: diese Umwandlung geht sehr rasch vor sich, wenn das Bromsilber aus neutraler Flüssigkeit gefällt wird und, umgekehrt, sehr langsam, wenn die Flüssigkeit sauer ist. Bei dieser Veränderung wird die Farbe des Niederschlages blasser; trocknet man ihn an der Luft ohne Lichtzutritt, so behält er seine pulverförmige Beschaffenheit und seine hellere Farbe bei. Nach dem Trocknen erhitzt, erhärtet er und nimmt eine intensivere gelbe Färbung an.

Bringt man das käseartige oder pulverförmige Bromsilber in kochendes Wasser, so verwandelt es sich augenblicklich in ein feines, zerreibbares Pulver; das ist das körnige Bromsilber. Das Bromsilber in dieser Form kann auch direkt erhalten werden, indem man zu einer siedenden Silbernitratlösung 1 : 1000 eine ebenfalls stark verdünnte Lösung von Bromammonium giesst. Das Bromsilber besitzt, wie das Chlorsilber, die Eigenschaft, ohne Zersetzung zu schmelzen; sein Schmelzpunkt liegt bei 700 Grad.

Das Bromsilber ist in Wasser unlöslich; es löst sich in Ammoniak, aber in bedeutend geringerem Masse als das Chlorsilber (1 Teil in 1000 Teilen konzentriertem Ammoniak). Auch in den Bromalkalien ist es in kleiner Menge löslich, und zwar besonders im Bromammonium (100 Teile einer gesättigten Bromammoniumlösung vermögen 6 Teile Bromsilber aufzulösen).

Die höchste lösende Kraft besitzen jedoch, wie bei dem Chlorsilber, die Cyanverbindungen und die Hyposulfite.

Das Bromsilber kann sehr leicht dadurch nachgewiesen werden, dass man dasselbe mit Chlorwasser behandelt, wobei Chlorsilber und freies Brom entstehen, welch letzteres die Flüssigkeit rot färbt.

Das Bromsilber ist eine sehr lichtempfindliche Substanz; durch die Lichtwirkung zersetzt es sich unter Freiwerden von Brom und unter Braunfärbung.

Unter den verschiedenen Formen des Bromsilbers zeigt die körnige die höchste Lichtempfindlichkeit. Das Bromsilber ist in der Photographie die wichtigste Silberverbindung; es stellt die lichtempfindliche Substanz vor, welche in den Bromsilber-Gelatineplatten enthalten ist.

Die direkte Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers, d. h. die Eigenschaft, sich zu schwärzen, wird durch Zusatz nur kleiner Mengen eines Bromalkalis vermindert; wird das letztere durch Waschung entfernt, so erscheint die ursprüngliche Empfindlichkeit wieder; die Gegenwart einer kleinen Menge Silbernitrat erhöht dagegen die Empfindlichkeit des Bromsilbers.

* * *

Jodsilber (AgJ). Das Jodsilber wird in analoger Weise gewonnen, wie das Chlor- und Bromsilber, indem man zu einer Silbernitratlösung eine zweite von löslichem Jodid giesst. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} + \underset{\text{Jodkalium}}{KJ} = \underset{\text{Jodsilber}}{AgJ} + \underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3}.$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass einer Silbernitratmenge von 170 eine Jodkaliummenge von 166 entspricht.

Für andere Jodide sind die, 170 Gewichtsteilen Silbernitrat entsprechenden Gewichtsmengen die folgenden:

Jodammonium 145,
kristallisiertes Jodnatrium 222,
Jodkadmium 183,
Jodcalcium 147,
Jodlithium 134,
Jodstrontium 224,5,
Jodzink . . . . 159,5.

Das Jodsilber stellt eine gelbe Substanz vor. Beim Erhitzen wird es dunkelrot; kehrt jedoch zu der ursprünglichen gelben Färbung beim Erkalten zurück.

Das Jodsilber ist in Wasser und Ammoniak unlöslich; unter Einwirkung dieses letzteren wird seine Farbe blasser. Es löst sich dagegen in beträchtlicher Menge in den Jodalkalien- und in den Jodverbindungen der alkalischen Erden; in löslichen Hyposulfiten und Cyaniden. Untenstehend geben wir die sehr nützliche Valentasche Tabelle, aus welcher die Löslichkeit der drei Haloïdsalze des Silbers in Hyposulfitlösungen verschiedener Konzentration zu ersehen ist:

Konzentration der Hyposulfitlösung	100 ccm lösen:		
	Ag Cl	*Ag Br*	*Ag J*
1 : 100 Wasser	0,40	0,35	0,03
5 : 100 „	2,00	1,90	0,15
10 : 100 „	4,10	3,50	0,30
15 : 100 „	5,50	4,20	0,40
20 : 100 „	6,10	5,80	0,60

Das Jodsilber schmilzt bei etwa 400 Grad, indem eine sehr bewegliche braune Flüssigkeit entsteht, welche in Porzellanformen gegossen, zu einer kompakten, sehr dichten, jedoch ziemlich weichen Masse von kristallinischer Struktur und gelblichem Aussehen erstarrt. Das Jodsilber besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich beim Erkalten auszudehnen und beim Erhitzen zusammenzuziehen. Diese Erscheinung tritt mit vollkommener Regelmässigkeit zwischen den Grenzen von 10 bis 70 Grad auf.

Das Jodsilber ist lichtempfindlich, jedoch in viel geringerem Grad wie das Chlor- und Bromsilber.

Bei dem durch Fällung der Silbernitratlösung mittels überschüssiger Jodsalze gewonnenen Jodsilber ist die Lichtempfindlichkeit fast Null; hat man dagegen bei der Fällung

eine geringere Menge Jodid verwendet als theoretisch erforderlich, so dass etwas unverändertes Silbernitrat übrig bleibt, so besitzt das Jodsilber eine bedeutend grössere Empfindlichkeit.

An dieser Stelle erscheint die Bemerkung angebracht, dass die sichtbare Empfindlichkeit der drei Verbindungen Chlor-, Brom- und Jodsilber, d. h. die Schnelligkeit, mit welcher sich ihre Farbe verändert, bei dem körnigen Bromsilber am stärksten, bei dem mit Jodidüberschuss hergestellten Jodsilber am schwächsten ist. Diese Empfindlichkeit hat jedoch mit dem Grad der Farbenveränderung, welche die drei Silberverbindungen infolge genügend langer Exposition annehmen können, nichts zu tun. Das Chlorsilber weist die grösste Farbenveränderung auf, während das Jodsilber auch nach längerer Belichtung nur wenig seine Farbe ändert.

Wie wir durch unsere, bereits im Jahre 1896 in der „Gazzetta Chimica Italiana" veröffentlichten und von der „Phot. Korrespondenz" 1897 reproduzierten, sowie im Nachtrag dieses Bandes aufgenommenen Betrachtungen nachgewiesen haben, kann diese Erscheinung dahin erklärt werden, dass die Zersetzung der drei Silberverbindungen und demnach deren Schwarzwerden um so leichter vor sich geht, je leichter die Ausscheidung eines ihrer Zersetzungsprodukte stattfindet.

Da nun das Chlor gasförmig und daher flüchtig ist, wird dasselbe leichter als Brom und Jod und das flüssige Brom leichter als das feste Jod ausgeschieden. Mischt man nun zu den genannten Salzen Substanzen, wie beispielsweise Silbernitrat oder organische Silbersalze, welche fähig sind, das Chlor, Brom oder Jod zu absorbieren, so versteht es sich von selbst, dass dadurch die Intensität und die Schnelligkeit der bei längerer Lichtwirkung stattfindenden Schwärzung dieser Verbindungen erhöht werden muss.

X. Kapitel.

Wirkung des Spektrums auf die Silbersalze.

Das Sonnenspektrum und seine schwarzen Linien. — Ursache der Entstehung solcher Linien. — Abteilung des Spektrums in Zonen. — Wirkung der verschiedenen Zonen auf das Chlor-, Brom- und Jodsilber.

Unter Sonnenspektrum versteht man, wie bereits erklärt wurde, einen Streifen von sehr brillanten Farben, den man erhält, indem man einen Sonnenstrahl auf ein Glasprisma fallen lässt und das aus demselben heraustretende Bündel farbiger Strahlen auf einen weissen Schirm auffängt.

Die Zerlegung des Lichtes, d. h. die Erzeugung des Spektrums kann ausserdem dadurch ausgeführt werden, dass man das Licht durch ein Netz mit sehr feinen Maschen gehen lässt; ein so erzeugtes Spektrum nennt man Diffraktions- oder Normalspektrum, während das erstere prismatisches oder Refraktionsspektrum genannt wird. Wer das Spektrum genau beobachtet, sieht, dass dasselbe nicht aus einer ununterbrochenen Farbenskala besteht, vielmehr eine grosse Zahl dunkler Linien enthält, von denen einige mehr, andere weniger sichtbar sind, aber einer genauen Beobachtung nicht entgehen. Diese schwarzen Linien, welche nach ihrem Entdecker Fraunhofersche Linien genannt werden, besitzen für die Wissenschaft einen grossen Wert. Mit Hilfe derselben konnte der Astronom, von der Erde aus, auf Millionen Kilometer Entfernung die chemische Beschaffenheit der Sonne ganz genau ermitteln.

Wir sind hier auf einen interessanten Gegenstand gekommen, über welchen wir einige Worte sagen müssen, um diejenigen auf dem Laufenden zu halten, die es noch nicht sein sollten.

Wie und warum können diese Linien zur Bestimmung der die Sonne zusammensetzenden Körper dienen? Wir werden dies möglichst kurz auseinander setzen.

Bringt man in eine nicht leuchtende, aber sehr heisse Flamme, wie die des Bunsenschen Gasbrenners, gewisse Körper, so färbt sich die Flamme, und die Farbe derselben

variiert, je nach der Art der Körper, welche in dieselbe eingeführt sind. Lässt man nun dies farbige Licht durch ein Prisma gehen, so bekommt man das Spektrum des von dem betreffenden, in die Flamme eingeführten Körper erzeugten Lichtes. Auf diese Weise kann man die Spektra einer grossen Anzahl von Körpern (namentlich Metalle und metallische Verbindungen) erhalten. Diese Spektra haben nicht denselben Charakter des Sonnenspektrums; sie bestehen oft aus einer grossen Anzahl leuchtender, voneinander getrennter Linien, wie man sie bei den Spektren der Lithium- und Baryumsalze beobachtet; bei dem Natrium und Thallium entsteht dagegen eine einzige Linie. Diese verschiedenen Spektra unterscheiden sich voneinander erstens durch die Farbe der leuchtenden Linien und zweitens durch deren bestimmte und unveränderliche Stellung.

Vergleicht man nun diese Spektra mit dem Sonnenspektrum, so sieht man, dass gewisse schwarze Linien dieses letzteren, ihrer Lage nach, genau mit denjenigen der Spektra der verschiedenen Körper zusammenfallen. Die farbigen Linien der Spektra solcher Körper entsprechen ausserdem, ihrer Stellung nach, den gleichgestellten dunklen Linien des Sonnenspektrums.

Durch solche Betrachtungen kommt man zu dem Schluss, dass die Ursache der Bildung der schwarzen Linien im Sonnenspektrum wahrscheinlich der Gegenwart solcher Körper in der Sonnenatmosphäre zuzuschreiben ist, deren Spektra mit einer oder mehreren schwarzen Linien des Sonnenspektrums korrespondieren.

Man muss annehmen, dass die Sonne aus einem Zentralkern besteht, welcher ein Licht mit stets gleichem Spektrum aussendet und dass aus diesem Licht, während es die Sonnenatmosphäre passiert, durch die daselbst anwesenden gasförmigen Körper gewisse Strahlen absorbiert werden, wodurch die Entstehung der schwarzen Linien im Sonnenspektrum veranlasst wird. Die Anwesenheit gewisser schwarzer Linien im Sonnenspektrum, die keinem Spektrum bekannter Körper entsprechen, beweist, dass die Sonne Körper enthält, die auf der Erde nicht bekannt sind. Umgekehrt, lässt das Fehlen gewisser schwarzer Linien im Sonnenspektrum, welche mit dem Spektrum gewisser, auf der Erde vorhandener Körper zusammenfallen, darauf schliessen, dass diese Körper in der Sonnenatmosphäre nicht vorkommen.

Die deutlicheren schwarzen Linien des Sonnenspektrums werden mit Buchstaben bezeichnet, welche dazu dienen, mit absoluter Sicherheit jede beliebige Farbenzone des Spektrums zu bezeichnen.

Von dem roten bis zum violetten Teil gibt es deutlich hervortretende schwarze Linien, welche mit den Buchstaben *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *G*, *H* bezeichnet werden (Fig. 1).

Die zwischen diesen Strahlen liegenden schwarzen Linien bezeichnet man mit kleinen Buchstaben. Photographiert man das Spektrum, so erhält man ein Bild, welches die Grenzen des sichtbaren Spektrums überschreitet; in diesem, nur auf dem photographischen Bild sichtbaren Teil des Spektrums, welchen man den ultravioletten Teil desselben nennt, sieht man ebenfalls schwarze Linien, welche allgemein mit grossen, bei *H* beginnenden Buchstaben bezeichnet werden.

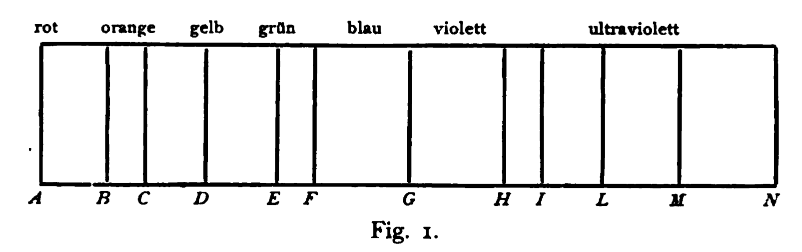


Fig. 1.

In der photographischen Chemie kommt es oft vor, dass man die verschiedenen Teile des Spektrums mit Buchstaben bezeichnet, um genau anzugeben, welcher Teil des Spektrums auf einen bestimmten Körper oder auf eine lichtempfindliche Mischung die grösste Wirksamkeit ausübt. Untersuchen wir nun, in welcher Art sich die Wirksamkeit der verschiedenen Teile des Sonnenspektrums auf die Haloïdverbindungen des Silbers äussert.

Die Wirkung des Sonnenspektrums auf die drei Haloïdsalze, Chlor-, Brom- und Jodsilber ist nicht die gleiche. Auch ist bei diesen Haloïdsalzen die Zone des Spektrums, welche die stärkste Wirkung ausübt, eine verschiedene, je nachdem man die sichtbare Zersetzung, d. h. die Schwärzung, oder die unsichtbare, erst durch die Entwicklung sichtbar werdende Veränderung in Betracht zieht.

Dieser Umstand könnte zu der Annahme führen, dass die Veränderung der Silbersalze bei längerer Belichtung,

anderer Natur sei, als die bei sehr kurzen Expositionen (mit darauffolgender Entwicklung).

Es ist auch wichtig, zu berücksichtigen, dass die Wirkung der einzelnen Teile des Spektrums bei den verschiedenen Entwicklungssubstanzen etwas verschieden zu Tage tritt. Betrachten wir nun jede dieser Verschiebungen für sich.

Das durch doppelte Zersetzung von Jodkalium und Silbernitrat auf Papier hergestellte Jodsilber zeigt, zum Schwarzwerden dem Licht ausgesetzt, die Maximalempfindlichkeit für den äussersten violetten Teil: entfernt man durch Waschung den vorhandenen Ueberschuss an Silbernitrat, so büsst das zurückbleibende Jodsilber seine Eigenschaft, sich am Licht zu schwärzen, fast vollkommen ein.

Bei den daguerreotypischen, mit Quecksilberdämpfen zu entwickelnden Platten zeigt sich die grösste Wirkung in dem blauen, indigo und violetten Teil.

Das Jodsilber im nassen Kollodiumprozess mit Eisen- oder Pyrogallussäure-Entwicklung zeigt die Maximalempfindlichkeit für die Strahlen von *G* (Blau) bis *P* (Ultraviolett [Müller]).

Das Jodsilber im trockenen Kollodiumprozess, mit denselben Entwicklersubstanzen entwickelt, zeigt die grösste Empfindlichkeit für den Teil zwischen *G* bis $^2/_3$ *F G*; auch der gelbe und rote Teil wirken etwas (Vogel).

Das Bromsilber, wenn es einen, auch ganz geringen Ueberschuss an Silbernitrat enthält, zeigt bei der direkten Schwärzung die Maximalempfindlichkeit in der Nähe der Linie *G* des Spektrums. Die Schwärzung zeigt sich jedoch, wenn auch mit verschiedener Geschwindigkeit, in allen sichtbaren Teilen des Spektrums, selbst in den roten.

Das Bromsilber im Kollodium zeigt bei der Entwicklung mit Pyrogallussäure oder mit schwefelsaurem Eisenoxydul die höchste Empfindlichkeit für den Teil des Spektrums zwischen *E* und *H* (Crookes). Bei genügend langer Exposition wirken auch der gelbe und der rote Teil.

Die Bromsilberemulsion zeigt mit alkalischem Pyrogallolentwickler für alle Farben des Spektrums grössere Empfindlichkeit als vorstehend angegeben.

Die frische Bromsilbergelatine-Emulsion (mit Ueberschuss an löslichem Bromsalz hergestellt) enthält das Bromsilber in pulverigem Zustand und ist daher wenig empfindlich. Dessen Empfindlichkeit erstreckt sich in der Zone zwischen *F* (Grün)

bis *M N* (Ultraviolett). Die gereifte Bromsilbergelatine-Emulsion dagegen, welche sehr empfindliches körniges Bromsilber enthält, ist auch für den roten (bis zu *A*) und auch ein wenig für den ultraroten Teil empfindlich. Den höchsten Empfindlichkeitsgrad zeigen beide, für den nahe bei *G* gelegenen Teil des Spektrums. Nach Vogel zeigen die empfindlichsten Bromsilbergelatine-Trockenplatten ihre Maximalempfindlichkeit in der Mitte zwischen *G* und *F*.

Durch Zusatz einer kleinen Quantität Jodsilber vermindert sich die Empfindlichkeit des Bromsilbers für die weniger brechbaren Strahlen. Wird dem Bromsilber der sechste Teil seines Gewichtes Jodsilber zugesetzt, so ist dasselbe nur bis *E* empfindlich; die Maximalempfindlichkeit bleibt jedoch nach Vogel an derselben Stelle. Aus dem Gesagten geht es hervor, dass die Bromsilbergelatine-Emulsion ohne Jodsilber die geeignetste ist für die Photographie der weniger aktinischen Strahlen des Spektrums.

Abney entdeckte eine Bromsilberkollodium-Emulsion mit sehr grobkörnigen Partikeln, deren Schicht bei durchfallendem Licht blau aussieht. Dieselbe erweist sich für die weniger aktinischen, roten und ultraroten, Strahlen sehr empfindlich. Mit dieser Emulsion und mit Eisenoxalatentwickler gelang es, einen guten Teil des ultraroten Spektrums zu photographieren.

Das zur direkten Schwärzung exponierte reine Chlorsilber ist für den blauen Teil am empfindlichsten und die Wirkung des Spektrums dehnt sich bis zu Violett aus. Der grüne, gelbe, orange und rote Teil sind fast ganz wirkungslos. Das Chlorsilber mit Silbernitratüberschuss schwärzt sich nach Becquerel zunächst zwischen *H* und *G*, dann bei dem blauen Teil bis über *F* und schliesslich beim ultravioletten Teil. Nach Abney befindet sich die Maximalwirkung des Spektrums auf das Chlorsilber bei *G*, auf das Silberalbuminat bei *F*.

Auf den ersten Blick scheint es sonderbar, dass das vom Licht nicht veränderte Chlorsilber für die weniger brechbaren Strahlen des Spektrums (Rot und Gelb) fast unempfindlich ist, während eine vorherige kurze Exposition am Licht es auch für diese Strahlen empfindlich macht.

Vogel erklärt jedoch diese Tatsache auf sehr rationelle Weise: das dem Licht ausgesetzte Chlorsilber färbt sich violett und wird dadurch fähig, die roten und gelben Strahlen zu absorbieren, durch die es eben dann verändert wird. Bei

dem gewöhnlichen Positivprozess mit Chlorsilber sind die violetten und ultravioletten Strahlen die wirksamsten.

Sehr beachtenswert ist die Wirkung des Spektrums auf das violette Chlorsilber, welches erhalten wird entweder durch Behandlung einer Silberplatte mit Kupferchlorid oder durch Verbindung einer, in verdünnter Salzsäure liegenden Silberplatte mit dem positiven Pol einer Batterie oder schliesslich durch Exposition einer reinen Chlorsilberschicht am Licht. Dieses Chlorsilber besitzt die seltsame, wundervolle Eigenschaft, das Spektrum in seinen natürlichen Farben wiederzugeben. Diese Entdeckung wurde von Seebeck (1810) gemacht und von Becquerel (1848) mit glänzenden Resultaten wiederholt; sie konnte jedoch keine Anwendung finden, da es noch nicht gelungen ist, die Farben zu fixieren.

Das Chlorsilber im nassen Kollodium zeigt bei der Entwicklung mit Eisenlösung die höchste Empfindlichkeit bei *G* (in Violett).

Die Chlorsilbergelatine-Emulsion zeigt, nach Eder und Pizzighelli, bei der Entwicklung mit alkalischem Hydrochinonentwickler die höchste Empfindlichkeit für die blauen und indigo Strahlen zwischen *F G*. Je nach dem zur Herstellung der Emulsion verwendeten Chlorsalz variiert die Zone des Spektrums, für welche dasselbe die höchste Empfindlichkeit besitzt. So z. B. ist eine mittels Chlornatrium oder Chlorammonium bereitete Emulsion relativ empfindlicher für Rot, als eine mit Calcium-, Strontium- oder Kadmiumbromid her gestellte. Auf jeden Fall ist aber die Rot- und Gelbempfindlichkeit der Chlorsilbergelatine-Emulsion weit geringer als diejenige der Bromsilberemulsion.

Die hinsichtlich der Farbenempfindlichkeit der Silberhaloïd-Verbindungen für die Spektralfarben angegebenen Daten beziehen sich auf die reinen oder mit Silbernitrat gemischten Verbindungen.

Der Zusatz von Substanzen zu den Silberhaloïd-Verbindungen, die als chemische Sensibilisatoren wirken, d. h. welche das Bestreben haben, das unter dem Lichteinfluss frei werdende Chlor, Brom oder Jod zu absorbieren oder von anderen als optische Sensibilisatoren wirkenden Substanzen, welche gewisse, auf genannte Salze keinen oder nur geringen Einfluss habenden Farbenstrahlen absorbieren, ändert seine Empfindlichkeit für die Spektralfarben ganz bedeutend.

Bei der Untersuchung der chemischen und optischen Sensibilisatoren ist es sehr empfehlenswert, Kurven zu zeichnen, welche die Wirkung des Spektrums in jedem einzelnen Fall graphisch darstellen.

XI. Kapitel.

Das latente Bild.

Was man unter einem latenten Bild versteht. — Wie seine Entstehung durch chemische Hypothesen erklärt wird. — Gründe, welche für die chemische Hypothese sprechen. — Die physikalische Hypothese. — Latente Bilder, die zweifelsohne durch physikalische Ursachen entstehen. — Wahrscheinlichkeit, dass das latente Bild in jedem Fall physikalischen Veränderungen zuzuschreiben sei. — Erscheinungen, welche wohl durch physikalische, nicht aber durch die chemischen Hypothesen eine rationelle Erklärung finden. — Die Experimente von Carey-Lea. — Die Betrachtung dieser Experimente bekräftigt die Hypothese, dass das latente Bild einer Molekularveränderung (Polymerisation) und keinem chemischen Prozess zuzuschreiben sei. — Physikalische Theorie Abeggs. — Die auf Anziehungserscheinungen basierenden Theorieen sind nicht stichhaltig. — Entstehung des latenten Bildes bei äusserst niedriger Temperatur. — Bei der Entstehung des latenten Bildes hat man Energieverbrauch.

Eine der merkwürdigsten in der Photographie vorkommenden Erscheinungen ist zweifelsohne die Entstehung des latenten Bildes.

Speziell die Silberhaloïdsalze, Chlor-, Brom- und Jodsilber, besitzen die Eigenschaft, bei sehr kurzer Lichteinwirkung sich zu verändern und das latente Bild zu liefern, d. h. ein absolut unsichtbares Bild, dessen Existenz lediglich durch die sogen. Entwicklung nachgewiesen werden kann.

Welcher Art diese, durch die sehr kurze Lichteinwirkung hervorgebrachte Veränderung der Silbersalze ist, kann man nicht sagen. Dieselbe ist so geringfügig, dass sie sich nicht allein unseren Sinnen, sondern auch jeder chemischen und physikalischen Untersuchung entzieht.

Zwei Hypothesen hat man zur Erklärung der Entstehung latenter Bilder aufgestellt. Einerseits nimmt man an, dass die durch das Licht hervorgebrachte Veränderung eine wirk-

liche chemische Veränderung ist; anderseits wird behauptet, es handele sich nur um eine physikalische oder Molekularveränderung. Beide Annahmen beruhen auf guter Grundlage.

Die Annahme einer chemischen Veränderung ist eine ganz natürliche. Denn es ist bekannt, dass das Chlor-, Brom- und Jodsilber bei entsprechend langer Belichtungszeit Chlor, Brom und Jod verlieren und dabei schwarz werden. Es geht daher eine wirklich chemische Zersetzung vor sich, deren Ausdehnung um so grösser ist, je länger die Exposition dauert. Es ist daher durchaus logisch, anzunehmen, dass die bei entsprechend langer Lichteinwirkung entstehende wahrnehmbare Zersetzung auch in geringerem Grad bei einer sehr kurzen Einwirkung des Lichtes vor sich geht und dadurch das latente Bild erzeugt wird.

Zur Unterstützung dieser Hypothese trägt auch der Umstand bei, dass durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod, d. h. derselben Elemente, die bei der Zersetzung der Silberhaloïdsalze ausgeschieden werden, das entstandene latente Bild wieder zerstört wird; diese Elemente tragen daher gewissermassen dazu bei, die durch das Licht zersetzte Substanz in den ursprünglichen Zustand zurückzuführen.

Die Anhänger der chemischen Theorie nehmen an, dass durch die sehr kurze Einwirkung des Lichtes eine sehr kleine Menge von Subchlorid, Subbromid und Subjodit entstehen. Wenn

$$AgCl, \quad AgBr, \quad AgJ$$

die Formeln für Chlor-, Brom- und Jodsilber sind, würde das Subchlorid, Subbromid und Subjodid den Formeln

$$Ag_2Cl, \quad Ag_2Br, \quad Ag_2J$$

entsprechen.

Für die Anwesenheit dieser Silberverbindungen hat man ziemlich überzeugende Beweise und scheint daher die Annahme berechtigt, dass wenigstens in der ersten Periode der Exposition, die Schwärzung der Bildung dieser Verbindungen (Subchloride, Subbromide und Subjodide) und nicht dem Freiwerden von metallischem Silber zuzuschreiben sei. Die Menge dieser, bei der Entstehung des latenten Bildes sich bildenden Subsalze kann jedoch nur eine unendlich kleine sein. Die in einer Bromsilbergelatineplatten-Oberfläche von 10 qcm frei werdende Menge Brom könnte, nach Eder,

nur ein millionstel Gramm betragen. Berücksichtigt man nun, dass auf eine solche Fläche etwa 0,250 g Bromsilber entfällt, so findet man durch chemische Berechnung, dass das entsprechende Subbromid wenig mehr als den millionstel Teil des in der genannten Plattenfläche vorhandenen Gesamtbromsilbers beträgt.

Für die Richtigkeit der Annahme, dass diese Veränderung chemischer Natur ist, soll auch die Tatsache sprechen, dass einige Substanzen, welche zu Verbindungen mit Chlor, Brom und Jod geneigt sind (chemische Sensibilisatoren) die Entstehung des latenten Bildes erleichtern. Bei der Annahme einer blossen Molekularveränderung, d. h. dass kein Teilchen Chlor, Brom und Jod frei werde, würde die Wirkung dieser Sensibilisatoren schwer zu erklären sein.

Dies sind die Gründe, welche zu Gunsten der chemischen Hypothese sprechen. Es ist gewiss, dass eben so viel und nicht weniger gute Gründe die Annahme der Hypothese begünstigen, nach welcher die unsichtbare Veränderung unter dem Lichteinfluss physikalischer oder molekularer Natur sei.

Lenken wir einen Augenblick unsere Aufmerksamkeit auf die Daguerreotypie. Bekanntlich wird bei diesem Verfahren das auf einer mit Jodsilber präparierten Silberplatte entstehende latente Bild durch Quecksilberdämpfe entwickelt. Die Wirkung des Quecksilbers ist eine rein physikalische, die Dämpfe verdichten sich an den vom Licht getroffenen Stellen.

Muss man nun annehmen, dass das Jodsilber durch eine chemische Veränderung die Eigenschaft erhalten hat, die Quecksilberdämpfe mechanisch festzuhalten? Durchaus nicht. Um sich in dieser Beziehung Klarheit zu verschaffen, dürfte die Betrachtung einiger Moserscher Versuche sehr geeignet sein. Legt man eine Münze auf eine Glasscheibe oder auf eine Metallplatte und haucht man nach einigen Stunden auf die Stelle, wo die Münze gelegen hat, oder exponiert man die Platte Jod- oder Quecksilberdämpfen, so werden die Dünste an den Berührungsstellen der Münze (mit der Platte) in verschiedenem Grade festgehalten, und man erhält auf diese Weise ein Bild der Münze.

Das Merkwürdigste ist aber, dass auch ohne Berührung der Münze mit der Platte, sondern nur durch blosse Annäherung der Münze an die Platte mittels der angegebenen

Entwicklungsmethode ein Bild erhalten werden kann. Um diese Erscheinungen hervorzubringen, ist eine Lichtwirkung nicht notwendig, sie kann jedoch zu analogen Erscheinungen Anlass geben.

Exponiert man eine, teilweise bedeckte Silber- oder Kupferplatte oder eine Glasscheibe mehrere Stunden einem intensiven Licht, so kann man nachher mit Wasserdämpfen (Hauch) oder Quecksilberdämpfen diejenigen Teile entwickeln, welche dem Lichteinfluss ausgesetzt waren. Wenn nun in den genannten Fällen die Veränderung, welche die Entwicklung der belichteten Stellen der Glasscheibe oder der Metallplatte ermöglicht, rein physikalischer Natur ist, warum sollte man die in der Daguerreotypplatte vor sich gehende Veränderung, infolge deren die Quecksilberdämpfe festgehalten werden, nicht auch als eine rein physikalische betrachten?

Wenn man dies für die Daguerreotypplatten gelten lässt, bei denen die empfindliche Substanz das Jodsilber ist, warum sollte dann bei anders präparierten Schichten, deren lichtempfindliche Substanz aus anderen Silberhaloïdsalzen besteht und bei welchen die Entwicklung des latenten Bildes mit Flüssigkeiten (chemisch), anstatt (physikalisch) mit Dämpfen vorgenommen wird, die Veränderung dieser Schichten nicht auch rein physikalischer Natur sein?

Wie erklärt sich aber dann die zerstörende Wirkung des Chlors, des Jods und des Broms auf das latente Bild, wenn man die Hypothese der physikalischen Veränderung anerkennt? Eine ausreichende Erklärung ist allerdings nicht so leicht zu finden; wenn auch die zerstörende Wirkung des Chlors, Jods und Broms vollkommen im Einklang steht mit der chemischen Hypothese und dieselbe bestätigt, so kann man hinsichtlich der Wirkung anderer Substanzen, z. B. des Jodkaliums, nicht dasselbe sagen, da deren Wirkung auf die Silbersubsalze keine Erklärung findet und dieselben doch in gewissen Fällen das latente Bild zerstören.

Die Tatsache, dass das latente Bild bei sämtlichen Negativprozessen, und zwar in verschiedenen Zeiträumen, allmählich verschwindet, lässt uns hinsichtlich der Annahme der chemischen Hypothese in Zweifel.

Es ist ja bekannt, dass bei den Daguerreotypplatten das latente Bild in sehr kurzer Zeit verschwindet. Das Verschwinden des Bildes geht ohne jede äussere Wirkung vor sich. Nun bedenke man, dass gerade bei dem Daguerreotyp-

prozess, bei welchem die chemischen Ursachen des Verschwindens des latenten Bildes am schwierigsten zu finden sind, das latente Bild sehr rasch verschwindet. Dieses Verschwinden wird kaum mit der Annahme zu erklären sein, dass das unter dem Lichteinfluss entstandene Subjodid das Jod wieder aufnimmt. Nehmen wir auch an, dass unter dem Lichteinfluss eine kleine Menge Jod frei wird, so würde sich dieselbe in Gegenwart der Silberplatte sofort in neues Jodsilber verwandeln. Auch würde es vergeblich sein, diese Erscheinung (das Verschwinden des Bildes) durch die Wirkung anderer, in der lichtempfindlichen Schicht enthaltenen Substanzen erklären zu wollen. Hier kann weder Silbernitrat, noch eine andere Substanz zugegen sein, welche durch ihre Zersetzung mit der Zeit eine, der reduzierenden entgegengesetzte Wirkung auszuüben vermöchte, wie sie ja, nach der chemischen Hypothese, das Licht ausüben müsste.

Der berühmte Carey Lea aus Philadelphia ist, nachdem er anfangs ein warmer Anhänger der physikalischen Hypothese gewesen, infolge einer Reihe von Untersuchungen über die photographischen Silbersalze (Bulletin de la Société française de photographie 1888, S. 225 u. 263) über die Verbindungen des Chlorsilbers mit anderen metallischen Chloriden (S. 276) und über die Wirkung des Natriumhypophosphits auf die Haloïdsalze des Silbers (ib. 1889, S. 244) zu der Ueberzeugung gelangt, dass das latente Bild einer chemischen Veränderung, d. h. einer wirklichen Zersetzung seine Entstehung verdankt.

Nach Carey Leas Ansicht würde sich sowohl in dem Fall einer längeren Einwirkung des Lichtes (sichtbares Bild), als auch bei kürzerer Lichteinwirkung (latentes Bild) ein Silberphotosalz (Photochlorid, Photobromid, Photojodid) bilden, wobei unter Photosalz eine Verbindung des Subchlorids, des Subbromids und des Subjodids mit dem unveränderten Chlorid, Bromid oder Jodid zu verstehen ist.

Die Tatsache, dass das Chlorsilber durch Erhitzen mit Natriumhypophosphit-Lösung durch Bildung von Photochlorid braun wird und die Eigenschaft der kalten konzentrierten Natriumphosphit-Lösung, gleich dem Licht, ein latentes Bild zu erzeugen, wenn man auf eine mit Chlor-, Brom- oder Jodsilber hergestellte empfindliche Schicht schreibt, führten Carey Lea zu der Ansicht, dass die durch das Hypophosphit ausgeübte Wirkung sowohl bezüglich der sichtbaren, als der unsichtbaren Veränderung, eine Reduktion sei, d. h. dass in

beiden Fällen, wenn auch in verschiedenem Grade, Chlor frei werde und Photochlorid entstehe.

Mit Rücksicht auf die analoge und wechselseitige Wirkung des Hypophosphits und des Lichtes kam Carey Lea zu dem Schluss, dass das vom Licht erzeugte latente Bild ausschliesslich chemischer Natur und der Entstehung einer minimalen Menge Photochlorid zu verdanken sei.

Wir sind jedoch nicht der Meinung, dass die erwähnten Untersuchungen Carey Leas für die Annahme der chemischen Hypothese entscheidend sein können. Das Hypophosphit ist allerdings ein energisches Reduktionsmittel. Es gibt jedoch andere Reduktionsmittel, welche im kalten Zustand nicht im geringsten die Eigenschaft besitzen, in den Silberhaloïdsalzen unsichtbare Veränderungen hervorzurufen, während im warmen Zustand dieselben mit Leichtigkeit solche Silbersalze reduzieren.

Auf der anderen Seite gibt es nicht wenige Substanzen, welche, ohne eine reduzierende Wirkung zu üben, doch im stande sind, ein latentes Bild zu erzeugen. Schreibt man z. B. mit verdünnter Schwefelsäure auf eine Bromsilbergelatine-Platte, so kann man die Schriftzüge gerade so gut entwickeln, als ein vom Licht erzeugtes latentes Bild (Carey Lea). Die Schwefelsäure kann aber auf die Silberhaloïdsalze unmöglich reduzierend wirken.

Auf Grund der erwähnten und im folgenden auseinander zu setzenden Betrachtungen sind wir zu der Ueberzeugung gelangt, dass die chemische Hypothese nicht die wahrscheinlichste ist. Trotz der, gegen die physikalische Hypothese sprechenden Argumente glauben wir bei den heutigen Kenntnissen die Annahme der letzteren empfehlen zu dürfen.

Von den physikalischen Veränderungen schliessen wir nicht diejenigen Molekularveränderungen aus, welche keine chemischen Veränderungen im wahren Sinne des Wortes sind, jedoch auch nicht als physikalische Veränderungen bezeichnet werden können; zu dieser Kategorie von Veränderungen gehören die sogen. Polymerisationserscheinungen, bei denen ein Körper, ohne seine chemische Zusammensetzung zu ändern, die in seine Moleküle eintretende Zahl von Atomen ändert. So sind als Polymerieen des Bromsilbers die den Formeln Ag_2Br_2, Ag_3Br_3 u. s. w. entsprechende Zusammensetzungen anzusehen.

Die äusserst interessanten Versuche Carey Leas (Bulletin de la Société française de photographie 1892, S. 413, 473

u. 541) geben, unseres Erachtens, zu der Annahme Veranlassung, dass bei einer sehr kurzen Einwirkung des Lichtes auf die Silberhaloïdsalze eine Polymerisation der Moleküle entstehe, infolge welcher diese Salze entwicklungsfähig werden.

Aus den Untersuchungen Carey Leas ergibt sich in der Tat, dass alle Formen der Energie: Licht, Elektrizität, Wärme und mechanische Kraft durch allmähliche Einwirkung auf die Silberhaloïdsalze ein latentes Bild hervorrufen, während sie durch genügende Intensität das Zerfallen der Moleküle und daher eine sichtbare Wirkung, d. h. die Schwärzung verursachen.

Die mechanische Kraft kann ein einfacher Druck oder eine Reibung sein. So kann man beispielsweise mit einem Glasstab auf eine Chlor-, Brom- oder Jodsilberschicht Linien ziehen, welche sich dann entwickeln lassen; durch einen Druck von 20000 kg pro Quadratcentimeter erzeugt man dagegen in Silbersalzen eine sichtbare Zersetzung (Carey Lea).

Spring stellte auf Grund der Untersuchungen über die Wirkung des Druckes (Berichte der D. chem. Ges., Bd. 16, S. 1002 bis 1005) folgendes Gesetz auf: „Wenn eine Substanz die Fähigkeit besitzt, in zwei allotropischen Formen bestehen zu können und durch Druck von der einen in die andere übergeführt werden kann, so ist der resultierende Körper immer der dichtere von den beiden und eine Polymerie des ersteren."

Die durch schwachen Druck hervorgerufene unsichtbare Veränderung der Silberhaloïdsalze könnte daher auf Grund dieses Gesetzes als eine Polymerisation angesehen werden; eine gleiche Wirkung üben alle Formen der Energie in beschränktem Grade aus.

Die Annahme, dass das Bromsilbermolekül durch die anfängliche Wirkung der verschiedenen Energieformen polymerisiert werde, lässt eine rationelle Erklärung der Entwicklung durch Reduktion zu.

In der Tat verdankt man bei der Entwicklung durch Reduktion, wie solche bei den gewöhnlichen Bromsilbergelatine-Platten vorkommt, die Entwicklung des latenten Bildes dem Umstande, dass das Halogen (Chlor, Brom, Jod) an den belichteten (oder dem Einfluss irgend einer anderen Energie ausgesetzten) Stellen leichter ausgeschieden wird, als an anderen. An solchen Stellen wird das Silber frei, aus

welchem das Bild besteht. Betrachten wir nun die beiden Formeln für Bromsilber, $AgBr$ und Ag_2Br_2, welch letztere eine Polymerisation der ersteren ist, so scheint es ganz erklärlich, dass das der zweiten Formel entsprechende Bromsilber leichter zersetzbar ist, weil in dem Moleküle sowohl die Silber-, als auch die Bromatome unter sich verbunden sind, wodurch die Affinität (Verwandtschaft) zwischen Silber und Brom verringert und daher, allem Anschein nach, die Zersetzung erleichtert wird.

Hinsichtlich eines anderen, für die molekulare oder physikalische Hypothese sprechenden Umstandes ist zu bemerken, dass das auf einer Bromsilbergelatineplatte entstandene Bild bei der Entwicklung die grösste Tiefe an den am stärksten belichteten Stellen besitzt und dass unter normalen Verhältnissen das Bild kein Bestreben zeigt, nach den Seiten hin sich auszudehnen. Wenn man daher annimmt, dass die unter dem Lichteinflusse vor sich gehende unsichtbare Veränderung in der Entstehung von Silbersubbromid ihren Grund hat, so kann sich die chemische Veränderung nur auf einen unendlich kleinen Teil der empfindlichen Schicht beschränken, weil die Menge des sich bildenden Silbersubbromides aus den bereits anfangs angeführten Gründen nur eine minimale ist.

Um daher die Reduktion des Bromsilbers zu metallischem Silber durch die ganze Dicke der Gelatineschicht erklären zu können, muss man wohl zugeben, dass bei der Entwicklung die physikalische Wirkung stark beteiligt ist und dass infolge einer Anziehung, welche das aus dem Subbromide reduzierte Silber auf das nicht veränderte ausübt, eine Entwicklung des Bildes durch die ganze Tiefe der Schicht erfolgen kann. Es fragt sich nun aber: Warum äussert sich diese Wirkung — falls es sich tatsächlich um eine Anziehungskraft oder sonst eine andere physikalische Wirkung handelt — an den verschieden belichteten Stellen in verschiedenem Grade, und warum nur in der Tiefe und nicht in der Breite?

Bei der Annahme der chemischen Hypothese wird man, unseres Erachtens, vergebens nach einer rationellen Erklärung dieser Erscheinung suchen.

Wir können noch andere Tatsachen anführen, welche geeignet sind, die chemische Hypothese vollkommen auszuschliessen. Professor Abegg hat in einem im Archiv f. wissensch. Photographie 1899 veröffentlichten Artikel die früher aufgestellte Hypothese, dass die Entstehung des latenten

Bildes einer in Freiheit gesetzten kleinen Menge metallischen Silbers zuzuschreiben sei, welches, als Attraktions-(Anziehungs-) Zentrum wirkend, die durch den Entwickler veranlasste Reduktion des, dieses Zentrum umgebenden Silbersalzes befördern, zurückgenommen (Theorie des Silberkeimes).

Zur Bestätigung dieser Hypothese trägt die von Abegg konstatierte Tatsache bei, dass die verdünnte Salpetersäure durch ihre Einwirkung auf das metallische Silber die Zerstörung des latenten Bildes bewirkt. Bisher hatte man stets geglaubt, dass die Salpetersäure diese Eigenschaft nicht besässe, und man betrachtete dies als eine Bestätigung der Subbromidhypothese, indem man annahm, dass nicht dieses (das Subbromid), sondern nur das metallische Silber von Salpetersäure angegriffen würde. Nach den Versuchen Eders entwickelt sich eine mit einem Silberdrahte in Berührung gebrachte Bromsilbergelatineplatte an der Berührungsstelle, auch wenn sie nicht belichtet war. Dies würde beweisen, dass das metallische Silber in der Tat die Eigenschaft besitzt, die Reduktion der mit ihm in Berührung gebrachten Silberhaloïdsalze zu erleichtern. Auch ein Versuch Abneys bekräftigt diese Tatsache. Dieser Gelehrte hat nachgewiesen, dass durch nochmaliges Uebergiessen eines fertigen Negatives mit unbelichteter Emulsion das Bild bei der Entwicklung verstärkt wird, weil das Silber des fertigen Bildes die Reduktion des darüber liegenden Bromsilbers erleichtert. Endlich möge noch eine weitere, kürzlich beobachtete Tatsache als Stütze dieser Theorie angeführt werden. Man hat nämlich konstatiert, dass eine, ein latentes Bild tragende, vor der Entwicklung fixierte Platte noch ein sichtbares Bild liefert, wenn sie nachher in ein Bad gebracht wird, aus welchem sich metallisches Silber ausscheidet (die Verstärkungsbäder für die Kollodiumbilder). Das geschieht möglicherweise, weil das Hyposulfit das Bromsilber auflöst, während die unter dem Lichteinflusse entstandene minimale Quantität metallisches Silber unverändert bleibt und dann das andere Silber aus dem Bade anzieht. Trotz dieser guten Gründe, welche hinsichtlich der Entstehung des latenten Bildes zu Gunsten der Theorie Abeggs sprechen, welche Theorie, wie es scheint, viel rationeller ist, als die auf die Bildung von Subbromid gegründete, so können wir uns derselben doch nicht anschliessen. Warum sollte man eigentlich zugeben, dass diese minimale Menge metallisches Silber in der ganzen Tiefe der

entwicklungsfähigen Schicht entstehen soll? Und dann: Warum wirkt die Anziehungskraft des vom Lichte reduzierten Silbers auf das im Entwicklungsbade reduzierbare Silber nur in der Tiefe und nicht in der Breite auch ausserhalb der belichteten Stellen? Ausserdem sind einige der angeführten, die Theorie Abeggs stützenden Erscheinungen noch von keinem anderen Beobachter bestätigt worden. Andere Einwände könnten wir noch erheben; aber es scheint immer schwierig zu sein, für die Entwicklung eine Erklärung zu finden, wenn man von einer, die Anziehungskraft voraussetzenden Theorie ausgeht. Nach unserem Ermessen — wir wiederholen es — muss jede molekulare oder chemische Theorie, bei welcher die oben erwähnten Bedenken ausgeschlossen sein sollen, die Annahme zulassen, dass die Modifikationen, welche das Silbersalz so zu sagen entwicklungsfähig machen, sich nicht allein auf gewisse, sondern auf alle vom Lichte getroffenen Teilchen des Silbersalzes erstrecken.

Auf diesem Prinzip basiert unsere Theorie, welche eine Molekularveränderung anerkennt, eine Modifikation, welche entweder die von uns erwähnte Polymerisation oder auch etwas ganz anderes sein kann.

Dr. Lüppo-Cramer hat kürzlich in einer Reihe von Artikeln, welche in der Phot. Correspondenz (1891) erschienen sind, über die Resultate seiner Untersuchungen berichtet, welche die vorher erwähnten Versuche Eders und Abneys nicht bestätigen und beide Theorieen, d. h. diejenige des Subbromides und diejenige des Silberkeimes zweifelhaft erscheinen lassen. Der einen Bromsilbergelatine-Emulsion setzte er feinst verteiltes, durch Reduktion erhaltenes Silber zu und der anderen Silbersubbromid. Dieses letztere wurde durch Behandlung von reduziertem Silber mit so viel Bromid dargestellt, dass vermutlich die Umwandlung in Subbromid eine vollkommene war. Weder durch den einen, noch durch den anderen Zusatz kam ein Resultat zu stande, weil das Bromsilber dadurch nicht reduktionsfähig geworden war.

Dr. Lüppo-Cramer kam daher, auch auf Grund anderer Beobachtungen, zu dem Schlusse, dass das latente Bild ausschliesslich aus Bromsilber besteht, welches infolge einer physikalischen oder Molekularveränderung leichter reduzierbar geworden ist.

Diese ist also die von uns bereits vor neun Jahren aufgestellte Theorie, und da Dr. Lüppo-Cramer unterlassen

hat, dies zu erwähnen, so behaupten wir unsere Priorität in diesem Punkte.

Die Versuche der Herren Lumière über die Wirkung des Lichtes auf Bromsilberplatten bei sehr niedriger, mittels flüssiger Luft erhaltener Temperatur (190 Grad unter Null) haben gezeigt, dass die Entstehung des latenten Bildes in der Kälte sehr verzögert wird. Um unter diesen Umständen ein Bild zu erhalten, ist eine 50 bis 400mal so lange Exposition notwendig als unter gewöhnlichen Verhältnissen. Dies würde zur Verwerfung der physikalischen und zur Annahme der chemischen Modifikation führen, da die chemischen Erscheinungen von der Temperatur stark beeinflusst werden. Unsere Theorie der Molekularveränderung wird dadurch nicht im geringsten widerlegt, weil auf die Molekularveränderungen die Temperatur einen Einfluss hat.

Die Energie, welche diese Veränderung hervorruft, darf nicht als bestimmende Ursache, die nur eine Veranlassung dazu gibt, ohne absorbiert zu werden, angesehen werden, sondern sie wird tatsächlich absorbiert und sie verrichtet eine Arbeit und speichert eine solche auf, welche, so klein dieselbe auch sein mag, immer eine Verminderung der chemischen Gesamtarbeitskraft bewirkt, welche erforderlich ist, um das keinem Energie-Einflusse ausgesetzte Silbersalz zu zersetzen.

Diese Silberhaloïdsalze, deren molekulares Gleichgewicht durch jede Energieform gestört werden kann, sind allerdings wunderbare Körper und um so wunderbarer, weil die unmerkliche, durch die erste Lichtwirkung oder durch eine andere Energieform veranlasste Störung das Verhalten derselben gewissen Agentien gegenüber derart ändert, dass das unsichtbare durch ein vollkommen deutliches Bild ersetzt werden kann.

XII. Kapitel.

Die Daguerreotypie.

Herstellung der Platte. — Politur. — Sensibilisierung. — Exposition. — Entwicklung. — Vergoldung. — Wiederherstellung alter, fleckig gewordener Daguerreotypen. — Reproduktion auf Gelatine und galvanische Reproduktion der Daguerreotypen. — Daguerreotypie auf Papier.

Die Daguerreotypie hat heutzutage fast nur mehr einen historischen Wert. Eine zusammengefasste Beschreibung des

Prozesses darf jedoch in einem vollständigen Kursus der photographischen Chemie nicht unterlassen werden, nicht allein, weil dieselbe der erste, zur modernen Photographie führende Prozess war, sondern auch, weil die Daguerreotypie zu einigen besonderen Arbeiten benutzt werden kann, so z. B. nach Eders Ansicht zu astronomischen Messungen (wegen der Unveränderlichkeit der Grössenverhältnisse der Bilder).

Die daguerreotypische Platte erhält man, indem man auf die Oberfläche einer Silberplatte oder einer versilberten Kupferplatte Joddämpfe einwirken lässt. Die Platte muss vollkommen eben und glatt sein, was durch eine entsprechende Politur erzielt wird. Zu diesem Zweck wird zunächst mit einem Wattebausch ein aus Tripel und Alkohol bestehender Brei auf die Platte gerieben und nach dem Trocknen mit einem anderen Wattebausche abgerieben.

An Stelle des Tripels wurde eine aus fein gepulvertem Bimsstein und Oel oder Terpentinöl hergestellte Mischung empfohlen. Die Platte ist gebrauchsfertig, wenn keine Streifen mehr vorhanden sind und wenn sie beim Anhauchen eine vollkommen gleichmässig schillernde Oberfläche zeigt.

Die Platte wird durch Einwirkenlassen von Joddämpfen empfindlich gemacht. In dieser Weise arbeitete Daguerre. Unter dem Einflusse der Joddämpfe wird die Platte zunächst gelb, dann rötlich, rotviolett und zuletzt grünblau. Der rötlichen und rotvioletten Färbung entspricht die Maximalempfindlichkeit der Schicht.

Später fand man, dass die Sensibilisierung durch Jod und Brom, Jod und Chlor, Brom und Chlor an Stelle des reinen Jodes die Empfindlichkeit der Schicht erhöht. Sehr empfindliche Platten erhält man, wenn man dieselben zuerst Jod-, dann Brom- und zuletzt nochmals Joddämpfen aussetzt. Man verfährt dabei folgendermassen: Die Platte wird, mit der polierten (Bild-)Seite nach unten, auf die Ecken eines, einer Kassetteneinlage ähnlichen Rahmens gelegt, welcher, wenn die Platte auf demselben liegt, als oberer Verschluss eines Kastens dient, auf dessen Boden eine, die Sensibilisierungssubstanz enthaltende Schale steht, welche durch eine untere Oeffnung aus dem Kasten herausgezogen und durch eine andere Schale ersetzt werden kann. Das Jod ist ein fester Körper, während das Brom flüssig ist. Beide entwickeln jedoch bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Dämpfe, wie der penetrante Geruch, den namentlich das Brom von sich gibt, beweist.

Diese allmähliche Dampfentwicklung der beiden Körper bewirkt die Sensibilisierung der Platte, indem sie die Entstehung von Jod- und Bromsilber auf der Silberschicht veranlasst. Im Sommer muss die Operation kürzere Zeit dauern, da die Entwicklung von Dämpfen reichlicher ist.

Man schiebt zunächst die das Jod enthaltende Schale in den Kasten und lässt dessen Dämpfe 1 bis 3 Minuten einwirken, bis die Platte eine goldgelbe Färbung angenommen hat. Darauf wird die das Brom enthaltende Schale eingeschoben und die Platte 20 Sekunden den Bromdämpfen ausgesetzt. Es ist empfehlenswert und bequemer, anstatt des flüssigen Broms das Calciumhypobromid (den sogen. Bromkalk) zu benutzen, aus welchem sich ebenfalls beständig Bromdämpfe entwickeln. Zuletzt lässt man wieder 30 Sekunden lang Joddämpfe wirken, wodurch die Platte eine stahlblaue Färbung erhält. Diese letzte Operation muss bei vollkommener Dunkelheit vorgenommen werden. Die Empfindlichkeit der Platte dauert nur kurze Zeit und muss dieselbe daher sofort oder spätestens innerhalb einer halben Stunde exponiert werden.

Die Aufnahmezeit in der Kamera beträgt für die mit dem genannten Verfahren hergestellte Platte 30 bis 40 Sekunden, für die nur mit Joddämpfen präparierte Platte dagegen 5 bis 10 Minuten. Nach der Exposition wird die Platte mit Quecksilberdämpfen entwickelt. Zu diesem Zwecke bedient man sich eines speziellen Kastens, auf dessen Boden eine eiserne, Quecksilber enthaltende und mittels einer Spirituslampe zu erwärmende Schale steht. Die exponierte Platte wird in den Kasten schräg gestellt, und zwar mit der Bildseite nach unten. In einer Wand des Kastens befindet sich eine gelbe Glasscheibe, durch welche man die Entwicklung des Bildes beobachten kann.

Die Platte kommt erst dann in den Kasten, wenn das Quecksilber bereits auf 50 bis 60 Grad erhitzt ist. Die Entwicklung geht gewöhnlich in 2 bis 3 Minuten vor sich. Wenn die Exposition zu lange dauerte, entsteht ein allgemeiner Schleier.

Die Entwicklung des Bildes geht dadurch vor sich, dass die Quecksilberdämpfe nur an den belichteten Stellen festgehalten werden; das Quecksilber bildet an diesen Stellen eine Legierung mit Silber (Amalgam), welche weiss aussieht. Die Platte wird fixiert, indem man sie direkt in eine konzentrierte Natriumhyposulfitlösung taucht, in welcher sie 5 Minuten

bleiben muss. In dieser Lösung wird das Silberhaloïdsalz aufgelöst und es bleibt nur das aus Amalgam bestehende Bild zurück.

Die gewaschene Platte wird dann vergoldet. Zu diesem Zweck wird dieselbe über einer Spirituslampe erwärmt und mit einer Chlorgoldlösung (1 : 1000) übergossen. Auf diese Weise werden die anfangs bläulich gefärbten Lichter des Bildes vollkommen weiss. Die Platte wird nachher sorgfältig gewaschen.

Die nach längerem Aufbewahren fleckig oder grau verschleiert gewordenen daguerreotypischen Bilder können durch Eintauchen in eine Cyankaliumlösung (1 : 100) vollkommen wieder hergestellt werden. Sollten jedoch nach dieser Behandlung die Flecke noch vorhanden sein, so muss man mit einem genügend feinen Wattebausch diese Stellen sanft abreiben und das Bild nachher wieder in die Cyankaliumlösung tauchen. Durch die Behandlung mit Cyankaliumlösung erhalten die Bilder ihre ursprüngliche Kraft wieder. Nach einem daguerreotypischen Bilde kann man in der Kamera ein Negativ auf einer Bromsilbergelatineplatte erhalten.

Beachtenswert ist die Tatsache, dass, wenn man ein vergoldetes Daguerreotypbild mit einer Gelatinelösung überzieht und diese Haut (nach dem Trocknen) abzieht, man auf derselben ein Bild sieht. Auch eine galvanisch auf dem Daguerreotypbilde niedergeschlagene Kupferschicht zeigt ebenfalls nach dem Ablösen derselben von der Daguerreotypplatte ein Bild.

Auf der nur entwickelten, aber nicht fixierten Daguerreotypplatte lässt sich auf galvanischem Wege Kupfer niederschlagen, und zwar findet dieser Niederschlag an den mit Quecksilber bedeckten Stellen der Platte weit schneller statt als da, wo sich Jodsilber befindet. Man erhält auf diese Weise ein Reliefbild in Kupfer (Becquerel). Ein mit Silbernitratlösung behandeltes und Brom- oder Joddämpfen ausgesetztes oder mit Bromkaliumlösung und mit Silbernitratlösung behandeltes Papier kann nach der Belichtung mit Quecksilberdämpfen entwickelt werden, und man erhält dadurch eine Daguerreotypie auf Papier. Dasselbe geschieht auf einer gewaschenen Jodsilberkollodiumplatte.

XIII. Kapitel.

Das nasse Kollodiumverfahren.

Das Verfahren auf Papier von Talbot und Nièpçe. — Das Kollodiumverfahren. — Die Kollodiumwolle. — Herstellungsart. — Das Normalkollodium. — Die Jodierungslösungen. — Einfluss der Jod- und Bromsalze auf die Eigenschaften des Kollodiums. — Reinigung der Platten. — Putzen derselben mit Kautschuk, Guttapercha, Albumin, Gelatine. — Kollodionierung. — Sensibilisierung. — Exposition. — Entwicklung. — Fixierung. — Physikalische Verstärkung vor dem Fixieren. — Wie die physikalische Verstärkung wirkt. — Firnissen und Retouche. — Abziehen der Haut.

Der Uebergang von der Daguerreotypie zu dem Kollodiumverfahren war kein unmittelbarer. Auf die Daguerreotypie folgte die Talbottypie, auf diese das Verfahren von Nièpçe und auf dieses zuletzt der Kollodiumprozess. In der Talbottypie (nach ihrem Erfinder Fox Talbot benannt) bildete das Jodsilber die empfindliche Substanz und das Papier die Unterlage. Die Entwicklung des latenten Bildes geschah mit einer Mischung von Gallussäure- und Silbernitratlösung. Bei dem Nièpçeschen Verfahren bestand dagegen die empfindliche Substanz aus Jod-, Brom- und Chlorsilber in einer Albuminschicht auf Papier. Die Entwicklung des latenten Bildes geschah wie bei dem Talbotschen Verfahren. Bei beiden Verfahren war die zur Erhaltung eines entwickelbaren Bildes nötige Zeit eine ziemlich lange. Das Kollodiumverfahren ist, mit den vorhergehenden Methoden verglichen, als eine bedeutende Verbesserung anzusehen und wurde lange Zeit ausschliesslich benutzt. Nicht einmal das Bromsilbergelatineverfahren, welches dem Kollodiumverfahren gegenüber ganz bedeutende Vorteile bietet, konnte diese letztere vollständig verdrängen, denn das Kollodiumverfahren besitzt noch gewisse Eigenschaften, welche dem Bromsilbergelatineprozesse fehlen; aus diesem Grunde ist in manchen Fällen das erstere dem letzteren vorzuziehen.

Das Kollodiumverfahren liefert Bilder von solcher Feinheit und Genauigkeit wie kein anderes. Die Dichtigkeit der Negative kann nach Belieben geändert werden, und es lässt hinsichtlich der Expositionszeit einen grösseren Spielraum zu, wie irgend ein anderes Verfahren. Bei der Reproduktion von Zeichnungen und Plänen, wo es auf die grösste Schärfe ankommt, erhält das Kollodiumverfahren immer den Vorzug.

Da das Kollodiumhäutchen, welches das Bild trägt, sehr leicht von der Platte abgezogen werden kann und weil die mittels des Netzes (Rasters) auf Kollodium aufgenommenen Negative eine viel grössere Feinheit besitzen, so ist der Gebrauch der Kollodiumnegative in den photomechanischen Druckprozessen, bei welchen oft eine Umkehrung des Bildes notwendig ist, allen anderen vorzuziehen. Ausserdem ist der Kollodiumprozess in seiner Ausführung bedeutend billiger als das Bromsilbergelatine-Emulsionsverfahren.

Wir haben zweierlei Kollodiumverfahren, nämlich das nasse und das trockene Das erste, als das wichtigere, wird in vorliegendem Kapitel besprochen werden.

* * *

Bevor wir zum praktischen Verfahren übergehen, muss einiges über das Kollodium gesagt werden. Das Kollodium ist eine Lösung von Schiessbaumwolle in einer Mischung von Alkohol und Aether. Giesst man diese Lösung auf eine glatte Oberfläche, so bleibt nach Verdunsten des Lösungsmittels eine äusserst dünne, vollkommen durchsichtige und zur Aufnahme eines Bildes vorzüglich geeignete Haut zurück. Die Schiessbaumwolle, Nitrocellulose, Kollodiumwolle oder Pyroxylin genannt, besitzt die Eigenschaft, heftig zu explodieren und wird durch Behandlung der Baumwolle mit einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure dargestellt. Die so behandelte Baumwolle zeigt keine sichtbare Veränderung, aber ihre chemische Zusammensetzung ist bedeutend geändert. Der Sauerstoff, den die Baumwolle vor der Behandlung mit den Säuren aus der Luft nehmen musste, um zu verbrennen, ist jetzt im Ueberschuss in ihr selbst vorhanden, so dass die Verbrennung auch ohne Luftzutritt vor sich gehen kann. Diese Verbrennung geht ausserordentlich rasch und unter grosser Gasentwicklung vor sich, und diesen beiden Erscheinungen verdankt die Schiessbaumwolle ihre explosiven Eigenschaften.

Nicht alle Arten von Schiessbaumwolle eignen sich zur Herstellung des photographischen Kollodiums. Die Konzentration der Säuren und deren Temperatur bei der Behandlung der Baumwolle haben einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität des entstehenden Pyroxylins. Nach Dr. V. Monkhoven erhält man eine zur Herstellung des photographischen Kollodiums vollkommen geeignete Schiessbaumwolle, indem man auf 20 g reiner zerzupfter Baumwolle eine Mischung von:

Schwefelsäure (spez. Gew. 1,845) . . 510 ccm,
Salpetersäure (spez. Gew. 1,457) . . 190 „
Wasser . . . . 150 „

welche auf 55 bis 60 Grad C. erwärmt ist, 9 Minuten lang einwirken lässt. Hat man Säuren mit anderem spezifischen Gewicht, so wird man natürlich meist die Quantität des Wassers derart ändern, dass die Zusammensetzung der Mischung der angegebenen möglichst gleichkommt. Darauf wird die Baumwolle aus dem Säurebade genommen, ausgepresst und in Wasser gewaschen. Nach 12 bis 24stündigem Waschen, wobei das Wasser oft erneuert werden muss, wird die Wolle aus dem Wasser genommen, ausgepresst und an der Luft in einem möglichst staubfreien Raume auf einem mit Leinwand bespannten Holzrahmen getrocknet.

Nach unseren Erfahrungen erhält man eine gute Kollodiumwolle mit einer Mischung von:

trockenem Kaliumnitrat in Pulverform . 75 g,
Wasser . . . . 15 ccm,
reine Schwefelsäure von 66 Grad Bé. . 150 „

Die Schwefelsäure wird zuletzt zugesetzt und man rührt so lange um, bis der Salpeter aufgelöst ist. In die so erhaltene und auf 40 Grad erwärmte Mischung bringt man nun die Baumwolle und lässt sie 10 bis 20 Minuten darin. Von grossem Einfluss auf die Resultate sind nicht allein die Temperatur und die Zeit, sondern auch die Reinheit der verwendeten Produkte. Die Anwesenheit von Chlor wirkt z. B. äusserst nachteilig.

Die chemische Formel der gewöhnlichen Baumwolle, d. h. der chemisch reinen Cellulose, ist $C_6H_{10}O_5$ oder ein mehrfaches derselben. Bei der Behandlung mit der Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure wird ein Teil des Wasserstoffes der Baumwolle durch die Gruppe NO_2 ersetzt, wodurch die Nitrocellulose, d. h. die Schiessbaumwolle erhalten wird.

Nun kann es vorkommen, dass je nach der Temperatur und Konzentration der Säuren ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch die NO_2-Gruppe ersetzt werden und dadurch folgende drei Produkte entstehen:

$C_6H_9(NO_2)O_5$ Mononitrocellulose,
$C_6H_8(NO_2)_2O_5$ Dinitrocellulose,
$C_6H_7(NO_2)_3O_5$ Trinitrocellulose.

Von den drei Produkten findet das erste keine Verwendung, da es zu schwache explodierende Eigenschaften

besitzt und in der Mischung von Alkohol und Aether unlöslich ist; das dritte wird nur als Explosionsmittel gebraucht und stellt die eigentliche Schiessbaumwolle vor. Das zweite, d. h. die Dinitrocellulose, die man besser Kollodiumwolle benennen sollte, hat für uns das meiste Interesse, weil sie in der Alkohol-Aethermischung leicht und vollkommen löslich ist und ein ausgezeichnetes Kollodium für die Photographie liefert.

Wir müssen also bei der Behandlung der Baumwolle mit den Säuren (Salpeter- und Schwefelsäure) darauf achten, dass bei der chemischen Reaktion ausschliesslich Dinitrocellulose und keine Mischung von dieser mit den beiden anderen oder mit nur einer der anderen Arten entsteht, weil man dadurch eine nicht vollkommen lösliche und zur Herstellung guter photographischer Bilder chemisch ungeeignete Schiessbaumwolle erhalten würde.

Professor Lunge veröffentlichte kürzlich (Moniteur Scient. Nr. 5 u. 6, 1902) eine sehr ausführliche und wichtige Studie über die Herstellung, Beschaffenheit und Eigenschaften der verschiedenen Arten Schiessbaumwolle. Wir entnehmen derselben folgende, die Herstellung der uns interessierenden Kollodiumwolle veranschaulichenden Uebersichtstabelle:

Nummer der Versuche	Temperatur Grad	Dauer der Nitrierung Stunden	Gebundener Stickstoff	Löslichkeit der erhaltenen Schiessbaumwolle in Alkohol-Aether	Qualitatives Resultat in Prozent
1	17	4	11,50	95,60	155,1
2	17	24	11,59	99,81	156,2
3	40	4	11,49	99,58	148,1
4	60	1/4	11,46	99,71	146,7
5	60	4	10,81	99,82	152,0

Bei der Nitrierung wurde folgende Mischung verwendet:

Chemisch reine Schwefelsäure von etwa 66 Grad Bé. (spez. Gew. 1,83) 38,95 g,
reine Salpetersäure (nicht rote) (spez. Gew. 1,50) . . . . 42,15 „
destilliertes Wasser . . . . . . 18,90 „

Mit dieser Mischung wurde das beste qualitative Resultat erzielt. Aus obiger Tabelle geht hervor, dass die grösste Löslichkeit der Wolle mit den unter Nr. 2, 3, 4 und 5 angegebenen Verhältnissen erhalten wurde. Nach unseren Untersuchungen sind die unter Nr. 3 angegebenen Verhältnisse die besten zur Herstellung einer guten, leicht löslichen Wolle und

einer widerstandsfähigen Schicht. Die bei 60 Grad erhaltene Schiessbaumwolle ist sehr mürbe und zerreibbar. Es braucht wohl nicht bemerkt zu werden, dass die trockene Kollodiumwolle mit der grössten Vorsicht behandelt werden muss, da, wenn ein etwas grösseres Quantum sich entzündet, eine gefährliche Explosion stattfinden würde.

Um jede Gefahr zu beseitigen, bewahrt man die Kollodiumwolle in etwas feuchtem Zustande in Glasbehältern auf und trocknet vorher die Quantität, welche man zu verwenden beabsichtigt. Um das sogen. Normalkollodium herzustellen, löst man 15 bis 20 g Kollodiumwolle in folgender Mischung:

Aether . . . . 1/2 Liter,
Alkohol, 90 bis 95proz. . . . . . 1/2 „

Die Kollodiumwolle wird in den Alkohol gebracht und geschüttelt, um sie zu verteilen, dann wird der Aether portionsweise hinzugesetzt und nach jedesmaligem Zusatze abermals geschüttelt. Auf diese Weise löst sich das Pyroxylin sehr leicht. Der Aether muss sich gegen Lackmuspapier vollkommen neutral zeigen, da sonst eine Zersetzung der Jodsalze erfolgen würde. Das so hergestellte Kollodium wird 15 bis 20 Tage lang ruhen gelassen; dann wird es vorsichtig dekantiert, ohne den Bodensatz aufzurühren, oder besser noch, man filtriert dasselbe in einem besonderen, die Verdunstung des Aethers und des Alkohols verhindernden Apparate durch Baumwolle. Dem Normalkollodium muss die Jodierung zugesetzt werden, für welche zahlreiche Vorschriften angegeben wurden.

In einer langen, ausführlichen Publikation in „Revue Suisse de Photographie“, Februar 1903, haben wir folgende Formel angegeben, mit welcher die besten Resultate erzielt wurden. Zu 1 Liter Kollodium fügt man direkt hinzu:

Strontiumjodid, kristallisiert . . . . 18 g,
Ammoniumbromid . . . . 2,5 g.

Anstatt des Strontiumjodides kann man ebenso gut das Kadmiumjodid verwenden, obwohl von vielen Seiten das Gegenteil behauptet wurde. Unseres Erachtens ist dagegen die Anwendung von Ammoniumjodid weniger empfehlenswert. Die von anderen aufgestellte Behauptung, dass durch Zusatz von Ammoniumjodid die Empfindlichkeit des Kollodiums erhöht wird, ist nicht zutreffend; im Gegenteil wird durch die infolge grösserer Zersetzbarkeit frei werdende Menge Jod die Empfindlichkeit herabgesetzt.

Im folgenden geben wir unsere Methode an, um dem Uebelstande einer zu erheblichen Menge freien Jodes im Kollodium vorzubeugen. Im Militär-Geographischen Institute in Wien verwendet man bei der Reproduktion von Karten, Zeichnungen u. s. w. ein Kollodium folgender Zusammensetzung:

Kollodiumwolle	15,5 g,
Aether	500 ccm,
Absoluter Alkohol	400 „

Die Jodierungslösung besteht aus:

Absolutem Alkohol	100 ccm,
Calciumchlorid	1,6 g,
Kadmiumjodid	7,8 „
Ammoniumjodid	4,7 „

und wird nach Filtrieren dem Kollodium zugesetzt. Je nach den Eigenschaften der Jodierungssalze zeigt das Kollodium grössere oder geringere Haltbarkeit. Das Kollodium, mit Kadmiumsalzen jodiert, hält sich über ein Jahr; mit anderen Jodierungssalzen 6 bis 10 Monate.

Es empfiehlt sich, das Kollodium und die Jodierungslösung getrennt zu halten und immer nur so viel zu mischen, was man in einigen Monaten zu verbrauchen gedenkt. Im Militär-Geographischen Institut zu Florenz verwendet man das folgendermassen zusammengesetzte Kollodium, wie es uns freundlichst mitgeteilt wurde:

	für Negative in Halbtonmanier	für Negative in Strichmanier
Kollodiumwolle . .	10 — 15	10 — 15
Alkohol von 95 Grad	333 ccm,	333 ccm,
Aether	666 „	666 „
Ammoniumbromid .	1 g,	—
Kadmiumbromid . .	1 „	—
Ammoniumjodid . .	3 „	4,7 g,
Kadmiumjodid . .	3 „	7,8 „
Calciumchlorid . .	—	1,6 „

Die Jodierungslösung wird hier nicht getrennt angesetzt, sondern man stellt direkt das jodierte Kollodium her. Die Auflösung der Brom-, Jod- und Chlorsalze kann dadurch beschleunigt werden, dass man sie in wenig warmem Wasser löst und dieser wässerigen Lösung den zur Herstellung der Jodierungslösung oder auch des Kollodiums selbst nötigen Alkohol zusetzt.

Es scheint jedoch, dass selbst eine kleine Menge Wasser die Widerstandsfähigkeit der Schicht beeinträchtigt und dass es daher ratsamer ist, die Salze direkt in der Mischung von Alkohol und Aether vor oder nach Zusatz der Schiessbaumwolle zu lösen.

Je nach der verwendeten Quantität Schiessbaumwolle ist das erhaltene Kollodium mehr oder weniger dickflüssig. Will man das Kollodium entweder dünn- oder dickflüssiger haben, so kann man dies durch die entsprechende Zusammensetzung der Jodierungslösung erreichen, indem man sich dabei vergegenwärtigt, dass Ammoniumsalze das Kollodium dünnflüssiger, während die Kadmiumsalze dasselbe dickflüssiger machen. Die Anwendung der Bromsalze ist nicht absolut erforderlich, ist aber sehr nützlich, denn die Anwendung derselben macht die Platten für schwächeres Licht empfindlicher; ein nur Jodsalze enthaltendes Kollodium liefert härtere, dagegen das auch Bromsalze enthaltende Kollodium weichere, in den Schatten detaillierte Bilder. Das Verhältnis zwischen Brom- und Jodsalzen muss sich innerhalb gewisser Grenzen bewegen. Die Bromsalze durch Chlorsalze zu ersetzen, empfiehlt sich nur dann, wenn harte Bilder gewünscht werden, wie dies beispielsweise bei der Reproduktion von Karten u. s. w. notwendig ist.

Eine für die Praxis sehr wichtige Frage ist es, auf welche Weise man ein Kollodium von der höchsten Empfindlichkeit erhält. Manche legen den verwendeten Jodsalzen einen beträchtlichen Einfluss auf die Empfindlichkeit bei. Im allgemeinen ist man der Ansicht, dass das Jodammonium zu diesem Zwecke am geeignetsten ist, d. h. höhere Empfindlichkeit gibt als andere. Unsere Nachforschungen (Revue Suisse de Phot., Februar 1903) haben jedoch mit Bestimmtheit bewiesen, dass hauptsächlich die Menge freien Jodes im Kollodium auf die Empfindlichkeit Einfluss hat.

Wenn man nun zu dem Normalkollodium die Jodierungssalze (vorher in Alkohol gelöst oder nicht) hinzufügt, so färbt sich dasselbe mehr oder weniger gelb, was immer dem aus den Jodsalzen frei werdenden Jod zuzuschreiben ist. Manche glauben, dass das Freiwerden des Jodes dem Säuregehalte des Aethers zuzuschreiben ist; unseres Erachtens hängt dieses jedoch lediglich von der Wirkung der Kollodiumwolle auf die Jodsalze ab. Einen Beweis hierfür liefert uns die Tatsache, dass das Freiwerden von Jod mit der Zeit zunimmt,

auch wenn das Kollodium dunkel aufbewahrt wird. Die Gegenwart von jodsauren Salzen (Jodaten) in den Jodiden (was fast bei allen Jodiden vorkommt) gibt Veranlassung zum Freiwerden einer noch grösseren Menge Jod, weil auch das in der Kollodiumwolle enthaltene Nitroxylradikal dieselbe Wirkung auf die Mischung von Jodiden und jodsauren Salzen ausüben kann wie schwache Säuren, d. h. Jod in Freiheit setzt. Es ist daher von der grössten Wichtigkeit, die Bedingungen einzuhalten, unter welchen die möglichst geringe Quantität Jod in Freiheit gesetzt wird, was durch Anwendung vollkommen neutraler Schiessbaumwolle und solcher Jodide, die leicht in reinem Zustande herzustellen und die nicht so leicht in Zersetzung übergehen, erreicht werden kann.

Aus diesem Grunde ziehen wir das Kadmium-, Strontium- oder Kaliumjodid dem Ammoniumjodide vor, welch letzteres schwer ganz rein zu haben ist und dessen Lösungen sehr wenig haltbar sind. Uebrigens haben wir es niemals bestätigt gefunden, dass mit dem Jodammonium, selbst wenn auch eine vollkommen reine, nicht teilweise zersetzte Lösung desselben zu erhalten wäre, eine höhere Empfindlichkeit als mit anderen Jodsalzen zu erhalten wäre. Mit Rücksicht darauf, dass die im Kollodium vorkommende Menge freien Jodes auf die Empfindlichkeit von der grössten Bedeutung ist, so ist es leicht begreiflich, dass man dieselbe auf das Minimum reduzieren muss. Ein ganz minimales Quantum, welches sich an der leichten Gelbfärbung des Kollodiums erkennen lässt, ist übrigens unumgänglich notwendig, da man sonst nicht genügend klare oder auch stark verschleierte Bilder erhalten würde.

Selbst bei Verwendung von möglichst reinem Kadmium-, Strontium- oder Kaliumjodid, von neutralem Aether und von neutraler Kollodiumwolle bester Qualität ist die bei der Zusammenmischung frei werdende Jodmenge immer noch grösser als erforderlich. Die von uns vorgeschlagene und in der Praxis bestens bewährte Methode, dem Kollodium das freie Jod zu entziehen, besteht darin, dem Kollodium eine kleine Menge reinen (eisenfreien) Zinks zuzusetzen. Das gepulverte Zink wäre aus dem Grunde empfehlenswerter, weil die Wirkung eine raschere ist; aber man findet es in diesem Zustande nicht rein genug; man muss daher granuliertes oder zerkleinertes Zink verwenden. In Berührung mit dem Zink verliert das Kollodium nach und nach das überschüssige Jod, und das sich bildende Zinkjodid löst sich auf. Sollte das

Kollodium vollständig entfärbt erscheinen, so muss man es vor dem Gebrauche mit einer sehr kleinen Menge frisch bereiteter Jodtinktur versetzen.

Die Gegenwart von Eisen oder sonstiger Unreinheiten im Zink (z. B. Zinn) geben zu einem stark schleiernden Kollodium Veranlassung. Diesen Schleier kann man jedoch durch etwas grösseren Zusatz von Jodtinktur, allerdings auf Kosten der Empfindlichkeit, leicht beseitigen.

Eine der wichtigsten Arbeiten bei dem nassen Kollodiumverfahren ist das Reinigen und Putzen der Platten. Wenn man nicht selbst schon die Erfahrung gemacht hat, so hat man gar keine Idee davon, welch kleine Spuren von Unreinigkeiten auf den Platten genügen, um in einem Kollodiumnegative die abscheulichsten Flecke hervorzubringen und dadurch das Negativ, da sie nicht beseitigt werden können, vollkommen zu verderben. Unter allen empfohlenen Reinigungsmethoden scheint uns die folgende, in allen photomechanischen Anstalten eingeführte Methode die beste zu sein:

Die vorher mit einer warmen fünfprozentigen Pottaschelösung von allen Unreinheiten (Gelatine oder sonstiges) möglichst befreiten Platten werden in gewöhnliche, mit gleichem Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure (letztere wird oft auch ohne Verdünnung gebraucht) gelegt. Die Platten dürfen nicht aufeinander liegen, da sonst die Säure nicht überall gleichmässig zur Wirkung kommen würde. Man lässt sie in diesem Bade zwölf Stunden (vom Abend bis zum Morgen) und hebt sie sodann mittels eines dicken Aluminiumdrahtes (welcher von der Säure nicht angegriffen wird) heraus, um sie abzuwaschen. Das längere Einwirken der Säure bezweckt die gründliche Oxydierung und Entfernung aller an der Glasoberfläche haftenden Unreinheiten (Gelatine-, Fixiernatron- u. s. w. Spuren), welche auf das Silbernitrat reduzierend wirken und hauptsächlich zu den sogen. Reduktionsflecken Anlass geben.

Nachdem die Platten aus der Säure genommen und gewässert sind, legt man sie auf einen Tisch auf Filtrierpapierunterlage, wo sie mit spanischer Kreide mittels eines Leinenlappens kräftig gerieben werden. Sobald die Oberfläche vollkommen rein und glänzend erscheint, was auch beim Anhauchen beobachtet werden kann, und dabei keine Streifungen oder sonstige Unregelmässigkeiten mehr zum Vorschein kommen, hat man nur noch nötig, die Platten (wenn das Negativ

abgezogen werden soll) mit Talkpulver (Federweiss) abzureiben und mit einem breiten, weichen Pinsel (Abstäuber) den Ueberschuss von Talk zu beseitigen; es genügt eine ganz dünne Schicht, um die Bildschicht leicht vom Glase abziehen zu können.

Will man dagegen, dass die Schicht am Glase festhält, also nicht abgezogen werden soll (wie dies bei grösseren, direkt mittels des Prismas oder eines versilberten Glasspiegels öfter geschieht), so unterbleibt das Abreiben der Platte mit Talkpulver und man nimmt statt dessen eine Vorpräparation der Platte vor, welche den Zweck hat, die Kollodiumhaut am Glase festzuhalten. Zu diesem Zwecke dient eine Kautschuk- oder Guttaperchalösung, welche erhalten wird, indem man 1 g nicht vulkanisierten Kautschuk oder Guttapercha in 20 g Chloroform auflöst. Nach etwa zwölf Stunden setzt man 1 Liter Benzin zu und filtriert. Diese Lösung wird auf die horizontal gehaltene Platte gegossen und der Ueberschuss in die Flaschen zurückgegossen.

Viele ziehen der Kautschuk- oder Guttaperchalösung eine Albuminlösung vor. Das Albumin erhält man, indem man das Eiweiss zu Schnee schlägt und das sich dann absetzende flüssige Albumin dekantiert.

Um das Albumin flüssiger und haltbarer zu machen, empfiehlt es sich nach Vogel, für je ein Eiweiss 16 ccm Ammoniak und 5 Tropfen Karbolsäure vor dem Schneeschlagen hinzuzufügen. Das geschlagene Albumin wird dann für den Gebrauch mit der 20fachen Wassermenge verdünnt.

Der Albuminüberzug wird durch Senkrechtstellen der Platten auf geeigneten Gestellen getrocknet. Die so präparierten Platten halten sich lange. Nach Vogel sind 25 ccm Albuminlösung für je 1 qdm Plattenoberfläche erforderlich. Wenn man der Albuminlösung auf jedes verwendete Ei 3 g Jodammonium (d. h. ein Zehntel des Eiweissgewichtes) zusetzt, so erhält man kräftigere Bilder und grössere Empfindlichkeit (Lane).

An Stelle der Albuminlösung wurde auch eine Gelatinelösung 1 : 1000 empfohlen; dieselbe scheint jedoch gewisse Nachteile zu haben, weshalb das Albumin auf jeden Fall vorzuziehen ist. Die so präparierten Platten werden in einem Zink- oder Weissblechkasten aufbewahrt.

Vor dem Gebrauche werden sie mit einem Pinsel sorgfältig abgestaubt und mit Kollodium übergossen. Bevor man das Kollodium aus der Flasche giesst, muss man die Flaschen-

mündung gut reinigen. Die Platte wird mit dem Daumen und Zeigefinger gefasst, mit den übrigen Fingern von unten gestützt und horizontal gehalten, worauf das Kollodium in der Mitte der Platte aufgegossen wird. Das Kollodium wird auf der ganzen Oberfläche gleichmässig verteilt, was durch entsprechendes Neigen der Platte nach den Ecken am besten zu erreichen ist. Wenn die Platte vollständig mit Kollodium überdeckt ist, so giesst man den Ueberschuss in eine Flasche zurück, indem man die Platte nach und nach auf eine Ecke senkrecht stellt und dann in dieser Stellung fortwährend um die Ecke dreht, um die Bildung von Streifungen zu vermeiden. Nur durch Uebung eignet man sich die zur Herstellung einer guten Schicht erforderliche Fertigkeit an. Der Kollodiumüberschuss, den man in eine separate Flasche zurückgiesst, kann nach Filtrieren und Zusatz von etwas Aether wieder gebraucht werden.

Die Kollodionierung grösserer Platten bietet auch grössere Schwierigkeiten. Anstatt sie mit der Hand anzufassen, legt man die Platten in der Mitte auf eine geeignete Stütze, mittels deren man dieselben nach allen Richtungen bewegen und neigen kann. In Ermangelung einer solchen Stütze kann man sich einer mit einem Kork versehenen (schweren) Flasche bedienen, auf welchem die Mitte der Platte gestützt wird. Diese Vorrichtung dient sowohl beim Kollodionieren wie beim Entwickeln.

Die Kollodiumhaut darf weder zu dünn, noch zu dick sein; im ersten Falle erhält man zu schwache und graue, im zweiten zu dichte Negative. Sollte etwas Kollodium auf die Rückseite der Platte kommen, so muss man dasselbe vor der Sensibilisierung entfernen. Die Platte muss vor dem gänzlichen Trocknen in das Sensibilisierungsbad getaucht werden. Der geeignete Moment dafür ist, wenn die Schicht ein opalisierendes Aussehen zeigt (wenn der Aether vollkommen verdunstet ist). Drückt man an einer Ecke mit dem Finger auf die Schicht, so darf der Finger nicht mehr kleben, sondern nur einen schwachen Eindruck machen. Als Sensibilisierungsbad wird folgende Lösung angewendet:

Silbernitrat	100 g,
destilliertes Wasser	1000 ccm,
Jodkaliumlösung 1 : 100 . .	2 „
konzentrierte Salpetersäure .	1 bis 2 Tropfen.

Eine kleine Menge Salpetersäure in der Lösung ist zur grösseren Klarheit der Negative notwendig. Man darf dies jedoch nicht übertreiben, da dadurch die Empfindlichkeit bedeutend Schaden leiden würde. Das Silberbad wirkt auf das Jodsilber schwach lösend, weshalb es angeraten ist, dasselbe vorher durch Zusatz von Jodkalium, wie in obiger Vorschrift angegeben, oder besser noch mit einer kleinen Menge jodierten Kollodiums, welches den Vorteil hat, dass es die Lösung nicht trübt, mit Jodsilber zu sättigen. Bei einer mit Jodsilber gesättigten Lösung kann es im Sommer vorkommen, dass durch Verdunstung der Flüssigkeit und Auskristallisieren kleiner Jodsilbersalpeterkristalle das Negativ durch Bildung kleiner Punkte vollständig verdorben wird. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, setzt man am besten nach dem Filtrieren noch etwas kristallisiertes Silbernitrat hinzu.

Um die Platte lichtempfindlich zu machen, wird dieselbe, ohne anzuhalten, in das Silberbad gelegt (mit Hilfe eines Glas- oder Fischbeinhakens). Das Bad befindet sich in einer horizontal gestellten Schale (Glas, Porzellan oder Papiermaché) und wird während der Präparation einige Male bewegt. In diesem Bade wird die Platte weiss, da unlösliches Jod und Bromsilber entsteht, welches mit dem Silbernitratüberschuss die empfindliche Substanz der Platte bildet.

Die Oberfläche der Platte muss langsam weiss werden; findet dies schnell statt, so ist das ein Zeichen, dass man mit dem Eintauchen der Platte zu lange gewartet hat; in diesem Falle wird die Platte weniger empfindlich sein. Taucht man dagegen die Platte zu früh in die Lösung, so bilden sich Streifungen.

Für die vollkommene Sensibilisierung sind im allgemeinen 2 bis 3 Minuten erforderlich; im Sommer weniger als im Winter. Wenn die Platte zu früh aus der Lösung genommen wird, so fliesst das Bad nicht gleichmässig über die Schicht, sondern in öligen Streifen; um diese zu beseitigen, bringt man die Platten nochmals in das Silberbad und bewegt dasselbe fortwährend. Für kleinere Platten ist es empfehlenswert, anstatt horizontaler vertikale Gefässe (sogen. Tauchcuvetten) für das Silberbad zu benutzen.

Das Silberbad wird durch fortwährenden Gebrauch so stark verunreinigt, dass es nach einer gewissen Zeit keine zufriedenstellenden Resultate mehr gibt. Durch die Zersetzung des im Kollodium enthaltenen Ammonium-, Kadmium- oder

Kaliumjodides mit dem Silbernitrate der Flüssigkeit bildet sich Ammonium-, Kadmium- oder Kaliumnitrat (z. B. Silbernitrat + Kadmiumjodid gibt Kadmiumnitrat + Silberjodid).

Ausserdem kommen in die Flüssigkeit auch kleine, vom Kollodium herrührende Mengen Alkohol, Aether und andere organische Stoffe, eventuell auch Albumin, welche auf das Silberbad reduzierend wirken und zu einer braunen Färbung desselben Veranlassung geben. Ausserdem wird das Bad immer saurer, besonders infolge der vom freien (d. h. nicht in Form von Jodid gebundenen) Jod ausgeübten Wirkung. Es handelt sich sowohl um das Jod, welches man absichtlich in das Kollodium eingeführt hat, sowie um diejenigen Mengen, welche infolge Zersetzung eines kleinen Teiles des im Kollodium enthaltenen Jodides mit der Zeit entstehen.

Um den Säuregehalt zu vermindern, kann man dem Bade einige Tropfen einer gesättigten Natriumkarbonatlösung zusetzen, und zwar so lange, bis der sich bildende Niederschlag beim Schütteln nicht mehr aufgelöst wird. Das durch organische Stoffe braun gewordene Bad gibt im allgemeinen verschleierte oder fleckige Negative. Das Filtrieren genügt nicht, um dasselbe zu reinigen und diese Uebelstände zu beseitigen. Die organischen Stoffe müssen zerstört oder verändert werden, was durch eine 24stündige Exposition an der Sonne und Filtrieren erreicht werden kann oder, wenn man Eile hat, durch Zusatz einiger Tropfen einer einprozentigen Kaliumpermanganatlösung, welche mit einprozentiger Salpetersäure so angesäuert wird, dass eine dauernde rote Farbe entsteht.

Zur vollständigen Ausscheidung der organischen Stoffe muss das Bad abgedampft und dann das Silbernitrat geschmolzen werden. Bei der Schmelzung wird auch teilweise das flüchtige Ammoniumnitrat beseitigt, nicht aber die anderen Nitrate (Kadmium und Kalium). Aus diesem Grunde ist daher die Verwendung von Ammoniumjodid bei der Jodierung des Kollodiums vorteilhaft.

Nach der Sensibilisierung nimmt man die Platte aus der Flüssigkeit heraus und lässt sie einige Sekunden abtropfen. Um die bei dem Kollodiumverfahren ziemlich häufig auftretenden Störungen zu vermeiden, empfiehlt Dr. von Monkhoven folgende Vorsichtsmassregeln:

1. Vor dem Gebrauche fahre man mit einem Stück Filtrierpapier über die Oberfläche des Silberbades; dadurch entfernt man die Unreinigkeiten.

2. Die Schale mit dem Silberbade muss in einem mit Deckel versehenen Behälter stehen; den Deckel nimmt man nur während 2 bis 3 Minuten herunter, um die Platte zu bewegen und aus der Flüssigkeit zu nehmen. Dadurch verhindert man den Zutritt von Staub und die Wirkung des zerstreuten Laboratoriumslichtes auf die empfindliche Schicht.

3. Bevor man die Platte in eine längere Zeit nicht gebrauchte Kassette legt, muss man den Deckel kräftig auf- und zuklappen, damit der Staub beseitigt wird.

4. Die Platte wird so in die Kassette gelegt, dass die Abtropfkante unten liegt. In die unteren Kassettenecken legt man Fliesspapierstücke, welche das sich dort ansammelnde Silberbad aufsaugen. Hinter die Platte legt man mehrere Bogen Filtrierpapier.

Die Platte muss im Sommer spätestens 5 Minuten, im Winter spätestens 15 Minuten nach der Präparation exponiert werden. Wartet man länger damit, so wird die Silberlösung, welche sich auf und in der Schicht befindet, durch Verdunstung derselben zu konzentriert und es entstehen bei der Entwicklung Flecke, welche nur schwer zu beseitigen sind.

Sollte eine längere Exposition notwendig sein, so muss man die Verdunstung der Flüssigkeit zu verhindern suchen. Zu diesem Zwecke werden hinter die Platte einige Stücke Fliesspapier gelegt, welche mit einer Mischung von Wasser und Aether oder mit Wasser allein getränkt sind. Auch kann man eine halbe Stunde vor dem Gebrauch einen grossen, mit Wasser getränkten Schwamm in die Kamera legen; die Luft in derselben sättigt sich dadurch mit Wasserdämpfen und wird die Verdunstung der Flüssigkeit an der Oberfläche der Platte verzögert.

Der Zusatz von hygroskopischen Stoffen, wie z. B. Magnesium-, Zink-, Nickelnitrat, Glukose (Traubenzucker), Glycerin u. s. w., ist weniger empfehlenswert, weil die Verdunstung der Flüssigkeit auf der Oberfläche der Platte nur auf Kosten der Empfindlichkeit verzögert wird. Die nassen Kollodiumplatten müssen bedeutend länger exponiert werden als die Bromsilbergelatineplatten. Eine Porträtaufnahme im Freien erfordert selbst bei sehr intensivem Licht und mit einem sehr lichtstarken Objektive nicht weniger als 10 Sekunden Expositionszeit.

Die Platte, auf welcher keine Spur vom Bilde zu sehen ist, muss sofort entwickelt werden. Die auf dem unteren Teil der Platte angesammelte Flüssigkeit muss mittels Filtrierpapiers

entfernt werden. Nun wird auf die an einer Ecke mit Daumen und Zeigefinger etwas schräg gehaltene Platte der in einem Glase enthaltene Entwickler aufgegossen, und zwar auf der Seite der Platte, welche während der Aufnahme oben stand, da, wenn man den Entwickler auf den unteren Teil der Platte giessen würde, infolge des in diesem Teile in grösserer Menge vorhandenen Silbernitrates leicht Flecke entstehen würden.

Die Entwicklerflüssigkeit muss rasch auf der ganzen Platte verteilt werden; der Ueberschuss an Entwickler wird in das Glas zurückgegossen, und man kann, indem man die Platte senkrecht vor die Augen hält, beurteilen, ob der erforderliche Intensitätsgrad erreicht ist. Sollte dies nicht der Fall sein, so wird die Entwicklerlösung nochmals darauf gegossen. Im allgemeinen ist die Entwicklung in einer Minute beendigt.

Der gewöhnlich verwendete Entwickler besteht aus einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol), welche mit Essigsäure gemischt (angesäuert) ist. Eine empfehlenswerte Vorschrift ist die folgende:

Ammoniumferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak)	50 g,
Essigsäure	50 ccm,
Alkohol	50 „
Wasser	1000 „

Das ammoniakalische Ferrosulfat eignet sich besser als das Ferrosulfat, da es weniger leicht oxydiert. In den photomechanischen Anstalten kommt auch folgende Entwicklerlösung sehr häufig zur Anwendung:

Wasser	1000 ccm,
Eisensulfat	30 „
Kupfersulfat	15 „
konzentr. Essigsäure (Eisessig) .	50 „
Alkohol	30 „

Für die dem Kupfersulfat zugeschriebene nützliche Wirkung haben wir eigentlich keine Erklärung. Für die Reproduktion von Stricharbeiten eignet sich der sehr kontrastreich arbeitende Entwickler von Monkhoven, der aus 100 Teilen Wasser, 3 Teilen Ferrosulfat und 1 Teil Weinsteinsäure besteht. Das Bild erscheint langsam. Die Lösung darf nicht zu lange vor dem Gebrauche hergestellt werden, da dieselbe teilweise oxydiert und dadurch an Energie einbüsst.

Wenn die Entwicklerflüssigkeit auf der Platte sich nicht gleichmässig verteilt und dieselbe nicht ordentlich benetzt,

genügt ein kleiner Zusatz von Alkohol, um diesem Uebelstande abzuhelfen. Im Sommer neigen die Platten zu Schleierbildung. In diesem Falle muss der Essigsäuregehalt des Entwicklers erhöht werden, wobei man berücksichtigt, dass dieselbe als Verzögerungsmittel wirkt.

Ausser Ferrosulfat wurde auch die Verwendung von Pyrogallussäure in angesäuerter Lösung empfohlen. Letztere wird jedoch wenig gebraucht, da sie zu harte und mitunter auch gelb gefärbte Negative liefert. Nach Monkhoven stellt man die Lösung aus 1 g Pyrogallussäure, 300 g Wasser und 4 ccm Eisessig zusammen. Bevor wir weiter gehen, scheinen einige Betrachtungen über die Entwicklung nasser Kollodiumplatten am Platze zu sein.

Die empfindliche Schicht besteht, wie wir gesehen haben, aus Jodsilber, aus Bromsilber (welch letzteres auch nicht vorhanden zu sein braucht) und aus Silbernitrat. Wie hat nun das Licht auf diese Körper gewirkt, damit das latente Bild entstehen konnte? Nach unseren ausführlichen Darlegungen im Kapitel über das latente Bild und nach den Erörterungen der Gründe, welche für und gegen die beiden Theorieen, die physikalische und die chemische, sprechen, ist es wohl nicht mehr notwendig, den Gegenstand nochmals ausführlich zu behandeln. Es sei nur bemerkt, dass in diesem Falle die chemische Theorie absolut nicht zur Erklärung dieses Vorganges dienen kann.

Im entwickelten Bilde zeigt sich das Jodsilber ganz unverändert. Der saure Entwickler vermag selbst das vom Lichte getroffene Jodsilber nicht zu zersetzen. Er zersetzt nur das in der Schicht enthaltene Silbernitrat; das infolge dieser Zersetzung frei werdende Silber setzt sich nur an den belichteten Stellen ab, eine Erscheinung, welche als Attraktions-(Anziehungs-)wirkung des vom Lichte veränderten Jodsilbers auf das aus der Silbernitratlösung reduzierte metallische Silber angesehen werden muss.

Daraus ergibt sich folgendes: Bei dem nassen Kollodiumverfahren bewirkt die Exposition eine Veränderung des Jodsilbers, vielleicht physikalischer Natur, infolge welcher dasselbe die Eigenschaft erhält, das bei der Zersetzung des Silbernitrates frei werdende Silber anzuziehen. Bei dem Fixieren wird das ganze Jodsilber entfernt. Das Bromsilber wirkt, wenn auch in geringerem Masse als das Jodsilber, da es auch gar nicht oder nur sehr wenig durch den sauren Entwickler zer-

setzt wird. Es ist daher begreiflich, dass bei dem nassen Kollodiumverfahren das Bild nicht in die Schicht eindringt, sondern auf der Oberfläche bleibt, wo es eine Art Relief bildet; bei der Gelatine-Emulsionsplatte verhält sich die Sache ganz anders.

Die entwickelte Platte muss nach kurzem Wässern fixiert werden. Als Fixierbad nimmt man entweder eine fünfprozentige Cyankaliumlösung oder eine 40prozentige Fixiernatronlösung. Das Cyankalium fixiert in wenigen Sekunden und kann in kürzerer Zeit als das unterschwefligsaure Natron ausgewaschen werden, es greift jedoch das Bild stark an und darf daher nur sehr kurze Zeit wirken. Nach dem Fixieren mit Cyankalium wird die Platte ganz kurz, nach dem Fixieren mit Hyposulfit eine Viertelstunde gewaschen.

Die zu schwachen Negative können vor dem Fixieren mit einem Entwickler, dem einige Tropfen Silbernitratlösung zugesetzt wurden, verstärkt werden. Zu diesem Zwecke setzt man zu einer nach angegebener Vorschrift hergestellten Entwicklerflüssigkeit ein gleiches Volumen folgender Lösung:

Silbernitrat	2 Teile,
Citronensäure	3 „
Alkohol	2—3 „
Wasser	100 „

Nach folgenden, Eders „Handbuch der Photographie“ entnommenen Vorschriften erhält man bei der Verstärkung noch bessere Resultate:

	I	II
Pyrogallussäure .	1 g,	1 g,
Wasser	300 ccm,	300 ccm,
Essigsäure . . .	30 „	—
Citronensäure .	—	1 — 1,5 g.

Diese beiden Lösungen halten sich sehr lange und werden vor dem Gebrauche mit einigen Tropfen einer zweiprozentigen Lösung von Silbernitrat versetzt. Man kann auch folgende Lösung anwenden („Phot. Korresp.“ 1895):

Hydrochinon	10 g,
Citronensäure	6 „
Wasser	1000 ccm,

zu welcher vor dem Gebrauche ein Zehntel bis ein Fünftel ihres Volumens einer sechsprozentigen Silbernitratlösung gesetzt wird. Der Grund, warum eine Eisensalzlösung oder die Pyro-

gallussäure- oder Hydrochinonlösung, mit einer Silbernitratlösung gemischt, als Verstärker wirken, ist der folgende:

Das Silbernitrat wird durch das Ferrosulfat, durch die Pyrogallussäure, durch das Hydrochinon und, chemisch ausgedrückt, durch jede reduzierende Substanz langsam zersetzt, wobei ein leichter schwarzer Silberniederschlag in der Flüssigkeit entsteht. Wird nun in eine solche frisch bereitete Flüssigkeit vor Beginn der Zersetzung die entwickelte und gewaschene Platte gelegt, so setzt sich das in der Flüssigkeit entstehende Silber vorwiegend auf dem Bilde ab, wodurch dasselbe bedeutend verstärkt wird.

Die Wirkung ist also hier analog wie bei der Entwicklung der nassen Kollodiumplatten. Bei der Entwicklung wird das Jodsilber unter dem Lichteinflusse befähigt, das durch die Wirkung des Entwicklers auf das Silbernitrat auf der Platte frei werdende Silber festzuhalten; bei der Verstärkung dagegen übt diese anziehende Wirkung nicht allein das Jodsilber aus (welches, da die Platte nur entwickelt, aber nicht fixiert wurde, noch vorhanden ist), sondern auch das Silber des Bildes selbst. Diese Verstärkungsmethode nennt man physikalische Verstärkung. Dieselbe ist viel weniger wirksam, wenn sie auf der bereits fixierten Platte angewendet wird. Andere Verstärkungsmethoden nach dem Fixieren, wie die Quecksilberverstärkung und die Verstärkung mit Kupferbromid, werden wir bei dem Kapitel über Bromsilbergelatineverfahren ausführlich behandeln. Wir werden dort auch die Anwendung der diversen Methoden für Kollodiumnegative besprechen.

Nur bemerken wir schon an dieser Stelle, dass, um eine bedeutende Verstärkung zu erzielen, die mit Quecksilberchlorid gebleichten Negative nicht mit Ammoniak, sondern anders geschwärzt werden müssen. Sie müssen entweder mit der vorher angegebenen gemischten Lösung von Hydrochinon und Silbernitrat oder mit verdünnter alkalischer Polysulfitlösung, speziell aber Ammoniumpolysulfit, welches durch Sättigung von Ammoniak mit überschüssigem Schwefelwasserstoffgas gewonnen wird, behandelt werden.

Um einen eventuellen allgemeinen Schleier bei den Kollodiumnegativen zu entfernen, sowie um dieselben abzuschwächen, bedient man sich einer Cyankalilösung und auch der sonstigen, für die Bromsilbergelatinenegative im betreffenden Kapitel angegebenen Methoden. Wir haben jedoch bemerkt, dass das Ammoniumpersulfat, welches sich zur Abschwächung von

Bromsilbergelatineplatten gut eignet, für die Kollodiumnegative unbrauchbar ist.

Dagegen eignet sich vorzüglich unsere Abschwächungsmethode mit übermangansaurem Kali, angesäuert mit Schwefelsäure, über die wir später ausführlich beim Bromsilbergelatineprozess sprechen werden. Bekanntlich wird diese Methode heute in verschiedenen photomechanischen Anstalten mit grossem Vorteil benutzt.

Zum Firnissen der Negative kann man sich einer alkoholischen Lösung von Schellack, sowie aller bei den Bromsilbergelatineplatten verwendeten Lacke bedienen. Dasselbe gilt für den Retouchier- und Mattlack. Die Retouche nimmt man mit Bleistift vor; alle diejenigen Teile, welche für die aktinischen Strahlen undurchdringlich sein sollen, werden mit einer mit Gummi gemischten Fuchsin- oder Karminlösung gedeckt.

Die Kollodiumbildhaut kann relativ leicht von der Platte abgezogen und sehr bequem ohne Glas aufbewahrt werden. Das Abziehen der Schicht ist bei allen Vervielfältigungsprozessen, welche umgekehrte Negative verlangen, wie z. B. bei dem Kohledrucke mit einfachem Transporte und bei den photomechanischen Druckverfahren, erforderlich. Zum Abziehen der Bildschicht wird das nicht lackierte Negativ zunächst mit folgender Lösung überzogen:

Nicht vulkanisierter Kautschuk . .	2 g,
gewöhnliches Benzin	50 ccm,
Teerbenzin (Benzol)	50 „

Um eine dünnflüssige Lösung zu erhalten, empfiehlt es sich, den Kautschuk zunächst in wenig Chloroform (10 ccm) aufzulösen und dann das Benzin und das Benzol hinzuzusetzen. Zur Klärung der Lösung lässt man dieselbe am besten einige Tage absetzen, worauf dekantiert wird. Nach dem Trocknen der Kautschukschicht wird die auf einer Unterlage vollkommen wagerecht gehaltene Platte mit einer folgendermassen zusammengesetzten Kollodiumschicht überzogen:

Alkohol	100 ccm,
Aether	100 „
Kollodiumwolle	4 g,
Rizinusöl	2 ccm.

Das Rizinusöl, welches eine grössere Elastizität der Schicht bezweckt, kann durch 1 ccm Glycerin ersetzt werden. Das Kollodium kann nicht ohne die Kautschukschicht direkt auf

das Negativ aufgetragen werden, da dasselbe die Bildschicht auflösen und beschädigen würde. Nach dem Trocknen der Kollodiumschicht kann das Bild nach vorherigem Einritzen der Ränder mit Leichtigkeit von der Platte abgetrennt werden. Um eine dickere, leichter zu handhabende Haut zu erhalten, trage man sowohl die Kautschuk-, als auch die Kollodiumschicht zweimal hintereinander auf.

An Stelle der beiden Schichten, d. h. der Kautschuk- und der Kollodiumschicht, kann man eine einzige Gelatineschicht auftragen. Die dazu nötige Gelatinelösung besteht aus:

Gelatine	10—20 g,
Wasser	100 g,
Glycerin	1 „

und wird auf die mittels Nivellierwage horizontal gelegte Platte noch warm aufgegossen; für jeden Quadratcentimeter benötigt man 4 bis 5 ccm der Lösung. Wenn die Gelatine erstarrt ist, stellt man die Platten mittels eines speziellen Ständers fast senkrecht zum Trocknen auf. Die Schicht wird nach vollkommenem Trocknen und nach vorherigem Einschneiden der Ränder abgezogen. Diese Methode ist viel einfacher und leichter und liefert widerstandsfähigere Bildschichten, nur geht das Trocknen der Gelatine viel langsamer vor sich (etwa 12 Stunden).

XIV. Kapitel.

Die Ferrotypie.

Ihr Grundprinzip. — Lackierung der Bleche. — Kollodionierung. — Sensibilisierung. — Entwicklung. — Fixierung. — Firnissen. — Bleichung des negativen Bildes.

Als Ferrotypie bezeichnet man ein früher sehr beliebtes Verfahren, mittels dessen man mit der Kamera direkt positive Bilder erhalten kann. Das Grundprinzip ist ein sehr einfaches: Eine schwarz lackierte Eisenblechplatte wird mit Kollodium überzogen, sensibilisiert und nach der Exposition entwickelt und fixiert. Das entstehende Bild ist in der Tat negativ, erscheint aber positiv, weil der Untergrund dunkler

ist als der Silberniederschlag des Bildes. Das Jodkollodium und der Entwickler müssen so beschaffen sein, dass die Silberschicht sehr hell wird, damit das Bild deutlicher hervortritt.

Die schwarz lackierten Eisenblechplatten für die Ferrotypie findet man schon fertig im Handel. Man kann solche aber nach Wunsch mit Hilfe eines ziemlich einfachen Verfahrens selbst herstellen. Smith gibt folgende Methode an: 5 Teile Asphalt werden mit 1000 Teilen rohem Leinöl gemischt; dazu gibt man die entsprechende Menge Russ und lässt das Ganze so lange kochen, bis ein auf eine kalte Oberfläche aufgetragene kleine Quantität des Gemisches nicht mehr fliesst. Die Mischung kann sodann mit einem Pinsel auf die zu lackierende Oberfläche aufgetragen werden; sollte dieselbe zu dickflüssig sein, so kann sie mit etwas Terpentinöl verdünnt werden. Die Platten werden sodann im Ofen getrocknet, nochmals überstrichen und wieder getrocknet, worauf sie mit Putzpulver abgerieben werden.

Eine gute Lackierung ist unbedingt erforderlich, da sonst das Silberbad verdorben werden würde. Das bei der Ferrotypie verwendete Kollodium kann nach folgender Eastbrokeschen Vorschrift hergestellt werden:

Alkohol	240	Teile,
Aether	240	„
Kollodiumwolle	6 — 8	„
Jodammonium	4	„
Jodkadmium	2	„
Bromkadmium	2	„

Je älter das Kollodium, um so besser sind die mit demselben erhaltenen Resultate. Was das Auftragen der Kollodiumschicht anbelangt, so verweisen wir auf das im vorhergehenden Kapitel Gesagte. Das Silberbad besteht aus:

Silbernitrat	80 — 100	Teile,
Wasser	1000	„
Salpetersäure	1 — 2	Tropfen,
Jodkaliumlösung (1 : 100) .	25	ccm.

Die Reinigung des Silberbades geschieht in der gleichen, für das nasse Kollodiumverfahren angegebenen Weise. Alle für das letztere Verfahren angegebenen Vorschriften gelten auch für die Ferrotypie. Zur Entwicklung muss man Lösungen anwenden, welche ein zartes, klares Bild liefern. Aus Eders Handbuch der Photographie entnehmen wir folgende Vorschriften:

	I	II	III	IV
Ferrosulfat	1 g	13 g	6 g	2,5 g
Wasser	16 ccm	420 ccm	100 ccm	100 ccm
Essigsäure	1 „	—	8 „	2 „
Alkohol	1 „	22 ccm	6 „	3 „
Salpetersäure . . .	—	22 Tropfen	—	5 Tropfen
Kaliumnitrat	—	—	1 g	1 g

Die Vorschrift I ist von Trask. Die Kleffelsche Vorschrift II liefert hellere Silberschichten. Die von Monkhoven empfohlene Vorschrift III dient zur Erzielung eines weissen, dichten Silberniederschlages, während seine Vorschrift IV einen glänzend weissen, metallischen Niederschlag liefert. Bei Vorschrift IV ist der Zusatz von 1 ccm Silberbad vor dem Gebrauche erforderlich. Durch Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure zu allen angegebenen Lösungen erhält man einen weisseren Silberniederschlag.

Sehr gute Resultate erhält man durch Vermischung eines alten, schon gebrauchten mit frischem Entwickler. Die Lösungen mit Kaliumnitrat oder Salpetersäure liefern zwar einen weissen Silberniederschlag, geben aber den Bildern kein schönes, metallisch glänzendes Aussehen, wodurch die Ferrotypieen fast den Charakter der Daguerreotypieen erhalten.

Bei der Entwicklung der Ferrotypieen muss hauptsächlich darauf geachtet werden, dass dieselbe im richtigen Augenblick unterbrochen wird, da man sonst entweder zu dichte oder verschleierte Bilder erhält. Denn in diesem Falle kann die schwarze Farbe des Untergrundes, durch welche der positive Charakter der Bilder erzeugt wird, nicht oder nur schlecht durch das Bild durchscheinen. Da man die Entwicklung des Bildes nicht bei durchfallendem Licht verfolgen kann, so ist es anfangs etwas schwierig, genau zu bestimmen, wann das Bild die genügende Kraft besitzt; durch einige Uebung aber erhält man bald die nötige Sicherheit. Nach der Entwicklung wird die Platte kurz gewaschen und dann fixiert. Als Fixierbad ist eine fünfprozentige Lösung von Cyankalium vorzuziehen, da sie brillantere Bilder gibt als das Fixiernatron.

Will man jedoch dieses letztere benutzen, so empfiehlt es sich, das Bild vor dem Fixieren in eine Kochsalzlösung zu tauchen. Bei Verwendung der Cyankaliumlösung bietet sich der Vorteil, dass das Bild genau in der richtigen Kraft hergestellt werden kann, indem man die in das Bad getauchte

Platte die genügende Zeit darin liegen lässt, wobei zu berücksichtigen ist, dass das Cyankalium durch langsame Auflösung des metallischen Silbers das Bild abschwächt. Bei dem Fixieren mit Cyankalium hat man ausserdem den Vorteil, dass das Auswaschen viel schneller beendigt ist, als bei Verwendung von Fixiernatron.

Um ein schnelleres Trocknen der Platten herbeizuführen, erwärmt man dieselben vorsichtig über einer Flamme. Das Firnissen kann sehr gut mit folgendem, kalt zu verwendenden Firnis geschehen: Sandarak 100 g, Benzin 400 ccm, Aceton 400 ccm, absoluter Alkohol 200 ccm. Man kann auch eine zehnprozentige Schellacklösung in Alkohol verwenden, wobei die Platte schwach erwärmt werden muss. Vor dem Firnissen kann man die Ferrotypieen mit einer zweiprozentigen Sublimatlösung behandeln, wodurch das Silber des Bildes durch Quecksilber- und Silberchlorür, welche weiss sind, ersetzt wird; die Haltbarkeit der Ferrotypie wird aber dabei stark beeinträchtigt, so dass diese Methode nicht empfehlenswert ist.

Heute werden auch trockene Ferrotypplatten mit Bromsilbergelatine-Emulsion hergestellt; dieselben sind unstreitbar viel bequemer, liefern jedoch nach unseren Erfahrungen nicht so gute Resultate, wie die nassen Kollodiumplatten. Die erwähnten Platten müssen nach dem Entwickeln, Fixieren und Waschen mit Quecksilberchlorid gebleicht werden.

Kapitel XV.

Das Bromsilber-Kollodiumemulsions-verfahren.

Nachteile und Vorzüge des Verfahrens. — Einfluss des Jodsalzes und des Silbernitrates auf die Emulsion. — Herstellung der Emulsion nach Chardon. — Vorbehandlung und Präparation der Platten mit der Emulsion. — Trocknen. — Exposition und Entwicklung. — Davidsche Methode zur raschen Herstellung von Bromsilber-Kollodiumemulsionen. — Die Kollodiumemulsion von Albert und deren Anwendung. — Herstellung von Emulsionen nach Art der Albertschen.

Bevor die Bromsilbergelatineplatten eingeführt wurden, bemühte man sich, durch Einführung der Bromsilberkollodiumplatten den Negativprozess bequemer und jedem zugänglicher

zu gestalten. Diese Platten fanden jedoch, hauptsächlich wegen ihrer geringen Empfindlichkeit, keine ausgebreitete Verwendung; sie sind noch weniger empfindlich, als die mit dem nassen Kollodiumverfahren hergestellten Platten.

Sobald man aber im stande sein wird, trockene Bromsilber-Kollodiumemulsionsplatten von derselben Empfindlichkeit herstellen zu können, wie sie die Bromsilbergelatine-Emulsionsplatten besitzen, werden dieselben mit grossem Nutzen verwendet werden, besonders, da die Kollodiumhaut leichter abgezogen, die Platten schneller entwickelt, fixiert und ausgewaschen werden können und chemischen und atmosphärischen Agentien besser widerstehen, als die Gelatine-Emulsionsplatten.

Die Versuche Davids, über welche am Ende dieses Kapitels berichtet wird, beweisen, dass es vielleicht möglich ist, die Empfindlichkeit der Bromsilberkollodiumplatten wesentlich zu erhöhen. Die mit überschüssigem Silbernitrat angesetzten Brom- und Jodsilber-Kollodiumemulsionen geben sehr leicht bei der Entwicklung Schleier. Unter den zahlreichen Vorschriften für die Herstellung der Bromsilber-Kollodiumemulsionen ist ohne Zweifel die von Chardon eine der besten, deren Herstellung wir im folgenden angeben.

In 200 ccm Alkohol und 400 ccm Aether löst man 6 g Bromzink und 6 g Schiessbaumwolle. Zu 100 ccm dieses Kollodiums giesst man unter fortwährendem kräftigen Schütteln portionsweise folgende Silberlösung: In einer Kochflasche werden in wenigen Tropfen Wasser 3,15 g Silbernitrat bei mässiger Wärme gelöst; hierzu setzt man 25 ccm Alkohol und setzt diese Silberlösung dem Kollodium zu; darauf spült man die Kochflasche mit 10 ccm Alkohol aus und setzt diese ebenfalls dem Kollodium zu.

Auf diese Weise erhält man eine feine, milchartige, in der Durchsicht orangerot aussehende Emulsion, bei welcher, da das vorhandene Bromzink nicht hinreichend ist, um das Silbernitrat zu zersetzen, dieses letztere im Ueberfluss bleibt. Dieser Ueberschuss an Silbernitrat ist notwendig, damit die Emulsion durch längeres Stehen nachreifen kann, wodurch sie empfindlicher wird. Zur Nachreifung lässt man die Emulsion unter öfterem Schütteln 36 Stunden stehen.

Der zum Nachreifen der Emulsion benutzte Silbernitratüberschuss muss entfernt werden, da er sonst zu Schleierbildung Anlass geben würde. Zu diesem Zweck setzt man der Emulsion 3 ccm einer alkoholischen Kobaltchloridlösung

(10 g kristallisiertes Kobaltchlorid in 80 ccm Wasser) zu; nach kräftigem Schütteln lässt man 10 Stunden ruhen. Auf diese Weise wird das Silbernitrat in Silberchlorid umgewandelt, welch letzteres, ebenso wie das Kobaltchlorid, keinen nachteiligen Einfluss auf die Emulsion ausübt.

Die Emulsion wird darauf mit Wasser gefällt. Zu diesem Zweck giesst man die Emulsion in einem dünnen Strahl in Wasser und wäscht durch öfteren Wasserwechsel alle löslichen Salze aus. Dann sammelt man sie auf einem Lappen, drückt möglichst alles Wasser aus und lässt zwischen Filtrierpapier im Dunkeln trocknen.

Zum Gebrauche, d. h. zur Herstellung von Platten, löst man $3^1/_2$ bis 4 g der trockenen Emulsion in folgender Flüssigkeit: 0,2 g Chininsulfat, 50 ccm Alkohol, 50 ccm Aether. Nach einigen Stunden wird durch Watte filtriert.

Die zur Präparation bestimmten Platten müssen in derselben Weise gereinigt werden, wie dies bei dem nassen Kollodium angegeben wurde. Der Rand der Platte wird mit einer fünfprozentigen Kautschuklösung in Benzin bestrichen, damit die Emulsion besser am Glase haftet, und giesst man dann die Emulsion auf. Der Ueberschuss derselben wird in einem separaten Behälter gesammelt und kann nach dem Filtrieren und eventuellen Verdünnen mit einer aus 2 Teilen Aether und 1 Teil Alkohol bestehenden Mischung wieder gebraucht werden. Das Giessen der Kollodiumemulsionsplatten geschieht in derselben Weise, wie dies bei dem nassen Kollodiumverfahren angegeben, nur muss man beim Arbeiten mit Emulsion im Dunkelzimmer arbeiten.

Die Platten werden dann zum Trocknen schief gestellt; sie können auch im Ofen bei mässiger Wärme (30 Grad) getrocknet werden. Wenn man das Waschen der Emulsion und deren Wiederauflösung umgehen will, so giesst man die Platten mit der nicht gewaschenen Emulsion und wäscht dieselben nach dem Erstarren der Emulsion in einer Schale mit Wasser so lange, bis das Wasser glatt abläuft. Das Waschen kann auch unter der Brause einer Wasserleitung geschehen.

Die mit der beschriebenen Methode von Chardon hergestellten Platten besitzen etwa die halbe Empfindlichkeit der nassen Platten. Bei Landschaftsaufnahmen ist eine Expositionszeit von 2 bis 6 Minuten erforderlich. Der von Chardon empfohlene Entwickler ist folgender:

I. Ammoniumkarbonat (kohlensaures Ammoniak) . . . 20 g,
Bromkalium . . . . 0,4 g,
Wasser . . . . 1000 ccm.
II. Pyrogallussäure . . . . . 10 g,
Alkohol . . . . 100 ccm.

Auf die in einer Schale liegende Platte giesst man eine Mischung von 100 ccm I und 3 ccm II. Das Bild erscheint sofort und rein; um es zu verstärken, fügt man noch 5 bis 10 ccm der Lösung II, 10 bis 20 ccm einer gesättigten Pottaschelösung und einige Tropfen Bromkaliumlösung 1 : 10 zu. Das Fixieren geschieht mit der gewöhnlichen Fixiernatronlösung. Die Verstärkung und Abschwächung geschieht wie bei den Bromsilbergelatineplatten.

Das Davidsche Verfahren (Bull. de la Soc. Franç. de Phot. 1893), um rapide Bromsilberkollodiumplatten herzustellen, ist folgendes: Auf die Platte wird ein 18 g Silbernitrat und 7 bis 8 g Schiessbaumwolle pro Liter enthaltendes Kollodium gegossen. Sobald die Schicht genügend erstarrt ist, taucht man die Platte in folgende Lösung:

Bromkalium . . . . 80 — 120 g,
Jodkalium . . . . 0,01 g,
Gelatine . . . . 2 g,
destilliertes Wasser . . . . 1000 ccm.

Es muss eine absolut undurchsichtige Schicht entstehen. Die grössere oder geringere Empfindlichkeit wird je nach der Dauer der Einwirkung des folgenden Bades erreicht:

Bromkalium . . . . 18 — 25 g,
Gelatine . . . . 1 g,
destilliertes Wasser . . . . 1000 ccm.

Die Empfindlichkeit steigt mit der Dauer der Einwirkung und mit der Temperatur dieses Bades. Bei 70 bis 75 Grad müssen die Platten etwa 2 Stunden in dieser Lösung verbleiben. Bei 90 bis 95 Grad genügt 1 Stunde. Diese Zahlen sind jedoch nur annähernde.

Wenn man die Schicht in der Durchsicht beobachtet, so sieht man, dass das Silberkorn allmählich dicker wird, bis man es zuletzt mit freiem Auge unterscheiden kann. Auf diese Weise kann man den Molekularvorgang in der Schicht, welcher mit der Zunahme der Empfindlichkeit gleichen Schritt hält, leicht verfolgen. Wenn die Platte den richtigen Grad erreicht hat, wird sie gewaschen und getrocknet. Gegen jede Erwartung

zeigt die Kollodiumschicht selbst bei 100 Grad gar keine Neigung, sich von der Platte abzulösen, vorausgesetzt, dass dieselbe vollkommen rein war.

Der Verfasser macht jedoch keine Angabe, ob durch dieses Verfahren die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatineplatten erreicht wird, oder ob dieselbe, wie wir vermuten, weit geringer ist. Das Kollodium-Emulsionsverfahren, welches in den letzten Jahren in Vergessenheit geraten zu sein schien, ist indessen wieder zu Ehren gekommen; dies verdankt man den vorzüglichen, in den Handel gebrachten gebrauchsfertigen und sehr haltbaren Emulsionen, mit denen sich ein jeder auf sehr einfache Weise die für viele Arbeiten sehr guten Bromsilberkollodium-Emulsionsplatten selbst herstellen kann. Eins der besten Präparate dieser Art ist die von der Firma Albert in München hergestellte Kollodiumemulsion.

In wenigen Jahren gelang es dem Fabrikanten (dem tüchtigen Photochemiker Dr. Albert), diese Emulsion auf eine so hohe, noch von keinem erreichte Vollkommenheit zu bringen, dass dieselbe in der ganzen Welt bekannt ist und in fast keiner photomechanischen Anstalt fehlt, wo sie an Stelle des nassen Kollodiumverfahrens entweder für alle Arbeiten oder speziell für die Reproduktion farbiger Objekte benutzt wird. Für die letzteren Arbeiten wird die Emulsion mittels des gleichzeitig gelieferten Sensibilisators farbenempfindlich gemacht. Da wir die Emulsion Alberts bei der Herstellung von Rasternegativen versucht haben, so dürfte es angemessen erscheinen, hier einiges über dieselbe zu erwähnen. Die Emulsion wird auch in fester Form geliefert, was insofern äusserst bequem ist, weil der Versand auf dem gewöhnlichen Wege durch die Post geschehen kann, während die Sendung der flüssigen Emulsion (weil feuergefährlich) nur durch sogen. Feuerzug erfolgen kann. Um die Emulsion zu bereiten, löst man die trockene Substanz in einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Aether (50 g trockene Substanz in 1 Liter der Mischung). Die Lösung geht mit der grössten Leichtigkeit vor sich, und ist die Emulsion ohne jegliches Filtrieren sofort gebrauchsfertig. In der auch mit gelbem Lichte beleuchteten Dunkelkammer wird die Platte mit der Emulsion übergossen und kann entweder gleich oder auch nach einiger Zeit, wenn sie getrocknet ist, gebraucht werden, während die nassen Kollodiumplatten bekanntlich sofort in Gebrauch genommen werden müssen. Die Expositionszeit kann bei dieser

Emulsion ohne Nachteil ziemlich verlängert werden, während bei dem nassen Kollodium in solchem Falle Flecke entstehen.

Die auf genannte Weise hergestellte Emulsion wird auf gut gereinigte, mit einprozentiger Gelatinelösung vorpräparierte Platten gegossen, wie dies bei dem nassen Kollodiumverfahren angegeben wurde. Sie liefert Platten von relativ geringer Empfindlichkeit (halb so gross wie die der nassen Platten), so dass es sich empfiehlt, die Reproduktion bei Sonnenlicht vorzunehmen. Will man jedoch eine leicht abziehbare Schicht haben, so wird man keine gelatinierten, sondern einfach gereinigte und mit Talkpulver abgeriebene Platten benutzen. Zum besseren Festhalten der sehr dünnen, zarten Haut an der Platte wird man höchstens eine Kautschuklösung längs der Ränder auftragen.

Dr. Albert hat jedoch der Emulsion dadurch eine höhere Empfindlichkeit gegeben, dass er mit derselben auch die entsprechenden Sensibilisatoren in getrennten Flaschen liefert. Während die Emulsion allein unbegrenzt haltbar ist, hält sie sich nur wenige Tage (acht bis zehn), wenn sie mit den Sensibilisatoren versetzt ist. Der eine der Sensibilisatoren (*A*) (Eosin) erhöht nicht allein an und für sich die Empfindlichkeit der Platte, sondern übt auch eine orthochromatische Wirkung für Gelb und Grün aus. Derselbe erhöht die Empfindlichkeit für Gelb und Grün derart, dass eine ausgezeichnete und gut abgestimmte Reproduktion von farbigen Vorlagen mit vorwiegendem Gelb und Grün ohne Gelbscheibe möglich ist. Keiner der bisher bei den Bromsilbergelatineplatten versuchten Sensibilisatoren gibt so beachtenswerte Resultate.

Der zweite, mit *RP* bezeichnete Sensibilisator erhöht die allgemeine Empfindlichkeit weit über die der nassen Platten, so dass sie derjenigen der Bromsilbergelatineplatten nicht viel nachsteht. Dieser Sensibilisator erhöht ferner die Empfindlichkeit der Platten für die weniger aktinischen Strahlen, so dass ein gewisser Panchromatismus entsteht, der in vielen Fällen sehr nützlich sein kann. Die Herstellung der Platten und ihre weitere Behandlung muss in diesem Falle bei dunkelrubinrotem Lichte geschehen; dies ist in der Tat eine Unannehmlichkeit, weil das Giessen der Emulsion (Präparation der Platten) bei solcher Beleuchtung erschwert wird. Beide Sensibilisatoren, sowohl *A* wie *RP*, enthalten Silbernitrat, welches hauptsächlich die Erhöhung der allgemeinen Empfindlichkeit verursacht. Die mit Albert-Emulsion hergestellten

Platten werden am besten mit folgendem, vom Fabrikanten empfohlenen Entwickler entwickelt:

Destilliertes Wasser 750 g, reines Natriumsulfit, kristallisiert 300 g, reines Kaliumkarbonat 250 g, Hydrochinon 15 g, reiner Alkohol 75 ccm, Bromammonium 15 g. Diese Lösung hält sich in gefüllten, gut verkorkten Flaschen sehr lange. Zum Gebrauche mischt man 1 Teil dieser Lösung mit 6 Teilen Wasser.

Die Platten werden wie üblich gewaschen, wobei man jedoch angesichts der äusserst zarten und leicht verletzlichen Schicht vorsichtiger arbeiten muss, als auf den nassen Kollodiumplatten. Hinsichtlich der Verstärkung, Abschwächung und Abziehen der Schichten verfährt man ebenso, wie bei den nassen Platten.

Für die Verstärkung ziehen wir, sowohl bei dem nassen Kollodium, als auch bei der Kollodiumemulsion, namentlich wenn eine erhebliche Verstärkung, wie z. B. bei der Phototypographie erforderlich ist, die schon angegebene Quecksilberverstärkung mit darauf folgender Schwärzung mittels Schwefelammoniums oder Schwefelnatriums, wodurch eine erhebliche Verstärkung erzielt wird, allen anderen vor. Um eine allgemeine gelbe Färbung der Schicht zu verhüten, muss man die mit Quecksilber gebleichten Negative vor dem Schwärzen gründlich waschen.

Es möge noch erwähnt werden, dass die Albertsche Emulsion nicht allein in photomechanischen, sondern in allen photographischen Anstalten, welche sich mit Reproduktionen befassen, vorzügliche Dienste leisten kann. Man hat dabei den doppelten Vorteil: 1. dass man viel feinere Negative erhält, als mit Gelatine-Emulsion, und 2. dass die Kosten der mit Albertscher Emulsion präparierten Platten, welche hinsichtlich der Darstellungskosten den nassen Platten etwa gleichstehen, nur ungefähr den zehnten Teil der Gelatine-Emulsionsplatten betragen.

Angesichts der grossen Bedeutung, welche heute die Kollodiumemulsion in den photomechanischen Anstalten besitzt, haben wir Analysen und Untersuchungen darüber angestellt, wie man auf verhältnismässig leichte Weise eine der Albertschen analoge Emulsion herstellen könnte. Unsere Analysen der trockenen Albert-Emulsion haben ergeben, dass weder Silbernitrat, noch Alkalisalze darin vorhanden sind, dass die Emulsion daher nach ihrer Herstellung gewaschen sein muss.

In der trockenen Emulsion fanden wir die Schiessbaumwolle und das Bromsilber in folgendem Verhältnisse vor:

Schiessbaumwolle	23 Proz.,
Bromsilber	66 „
Wasser	1 „ .

Darauf versuchten wir die Herstellung einer sehr empfindlichen orthochromatischen Emulsion nach folgender Vorschrift Dr. Eders, wie sie in der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien benutzt wird. Diese Methode ist verhältnismässig einfach, da kein Waschen der Emulsion erforderlich ist. Man stellt folgende Lösungen her:

1. Silbernitrat, kristallisiert . . .	15 g,
lauwarmes, destilliertes Wasser .	12 ccm.
Dazu fügt man:	
reinen Alkohol von 95 Grad .	90 ccm,
Normalkollodium, drei- bis vierprozentig	150 „
2. alkoholische Eosinlösung 1:800	7 „
Kadmiumbromid, kristallisiert .	15 g.

Man löst das Kadmiumbromid bei gelinder Wärme und setzt hinzu: Normalkollodium, drei- bis vierprozentig 150 ccm. Man giesst sodann bei rotem Lichte die Lösung 2 zu der Lösung 1 unter fortwährendem heftigen Schütteln. Von der Lösung 2 hebt man jedoch 5 bis 10 ccm auf, welche eventuell nach folgender Probe noch hinzugesetzt werden müssen.

Man lässt auf einer Platte einen Tropfen Emulsion trocken werden, auf welchen man nachher einige Tropfen einer einprozentigen Lösung von neutralem Kaliumchromat (gelbes, chromsaures Kali) fallen lässt. Färbt sich nun die Emulsion (infolge Bildung chromsauren Silbers) schön rot, so zeigt dies einen Ueberschuss von Silbernitrat an. Die besten Resultate erhält man, wenn der Ueberschuss an Silbernitrat ein geringer ist; dies beurteilt man nach der Farbe des Tropfens, welche anstatt rot schwach orange sein muss. Ist daher die Farbe rot, so muss man die Lösung 2 so lange zusetzen, bis eine Probe die angegebene Farbe (Orange) zeigt. Hat man von dieser Lösung 2 zu viel zugesetzt, so kann man dies durch Zusatz einiger Tropfen einer alkoholischen Silbernitratlösung korrigieren.

Die Gegenwart des geringen Ueberschusses an Silbernitrat ist zur Hebung der allgemeinen Empfindlichkeit und des Orthochromatismus infolge Bildung von Eosinsilber not-

wendig. Ein zu grosser Ueberschuss veranlasst Schleier und beeinträchtigt die Haltbarkeit der Emulsion. Die Ungleichmässigkeit in der Zusammensetzung des Bromkadmiums macht die Probe zur Bestimmung des richtigen Silberüberschusses notwendig.

Die Emulsion ist zwölf Stunden nach der Herstellung gebrauchsfertig und kann bis zu 14 Tagen aufbewahrt werden. Man trägt dieselbe auf eine gut geputzte Platte auf, deren Ränder man vorher mit Kautschuklösung schmal umrändert hat. Nach dem Auftragen (der Emulsion) lässt man die Schicht erstarren und taucht die Platte so lange in destilliertes Wasser, bis die Schicht das Wasser gleichmässig annimmt. Auf diese Weise werden die in der Emulsion enthaltenen Nitrate entfernt. Die Aufnahme macht man, solange die Platte noch nass ist, da sie dann empfindlicher ist. Man kann mit folgender Lösung entwickeln:

Wasser	100 ccm,
Natriumsulfit	10 „
Bromkalium	3 „
Citronensäure	1 „
Pyrogallussäure	2,5 „

Zum Gebrauche mischt man 10 ccm von dieser Lösung mit 100 ccm Wasser und 10 ccm 20 prozentiger Ammoniaklösung. Man fixiert mit Fixiernatron. Um eine unbegrenzt haltbare, nicht orthochromatische Emulsion herzustellen, haben wir die oben beschriebene Methode benutzt; das Eosin wurde indessen weggelassen und die Emulsion gewaschen.

Die mit geringem Ueberschuss an Silbernitrat hergestellte Emulsion wird zu diesem Zweck in dünnem Strahl in eine Flasche mit destilliertem Wasser gegossen und dadurch gefällt. Dann wäscht man dieselbe durch öfter gewechseltes Wasser aus, sammelt sie auf einem Musselinlappen, presst die überschüssige Flüssigkeit aus und lässt dann bei rotem oder nicht zu hellem gelben Licht trocknen, da die Emulsion ohne Eosin für Gelb sehr wenig empfindlich ist. Auf diese Weise erhält man eine trockene, der Albertschen analoge Emulsion von etwas geringerer Empfindlichkeit.

XVI. Kapitel.

Das Kollodiumverfahren mit Präservativmitteln.

Zweck der Präservativmittel. — Russelsches Verfahren mit Tannin als Präservativ. — Zusammensetzung des Kollodiums. — Behandlung mit Gerbsäure (Tannin). — Entwicklung. — Notwendigkeit des Zusatzes von Silbernitrat zum Entwickler.

Bei der Besprechung des nassen Verfahrens machten wir darauf aufmerksam, dass die Platten sofort nach deren Sensibilisierung benutzt werden müssen, da sie bald unbrauchbar werden. Die schnelle Veränderung der empfindlichen Schicht rührt von dem Silbernitrat her, welches zur Erreichung genügender Empfindlichkeit notwendig ist. Entfernt man aber nach der Präparation den Silbernitratüberschuss durch Waschen, so können die Platten getrocknet und lange aufbewahrt werden; die Empfindlichkeit ist jedoch erheblich vermindert. Werden die Platten aber nach dem Auswaschen der Silberlösung mit gewissen Substanzen (Präservativmittel) nachbehandelt, so erreicht man bei ziemlich bedeutender Empfindlichkeit auch genügende Haltbarkeit (einige Monate).

Als Präservativmittel wurden sehr viele Substanzen empfohlen: Harz, Gelatine, Zucker, Gummiarabikum, Gerbsäure, Gallussäure, Albumin, Morphium, Koffeïn u. s. w. In welcher Weise diese Präservativmittel hinsichtlich der Erhaltung der Empfindlichkeit der Platten wirken, ist nicht leicht zu verstehen. Einige wirken als Reduktionsmittel, wodurch möglicherweise die Bildung von Silbersubsalzen befördert würde, welche nach der Ansicht einiger unbedingt in allen latenten Bildern existieren sollen. Andere als Präservativmittel verwendete Substanzen haben keine oder fast keine reduzierende Wirkung; es scheint daher rationell, anzunehmen, dass diese Substanzen durch eine physikalische Wirkung die Entstehung einer physikalischen oder molekularen Modifikation der Silbersalze an den belichteten Stellen, wodurch das latente Bild entsteht, erleichtern.

Unter allen diesen Substanzen geben die von Russel empfohlene Gerbsäure (Tannin) und das Albumin die besten Resultate. Das Kollodiumverfahren, bei welchem das Tannin als Präservativ Anwendung findet, wird folgendermassen ausgeführt: Auf die vollkommen gereinigte und mit einer dünnen

Albuminschicht überzogene Platte giesst man das nach Russel folgendermassen zusammengesetzte Kollodium:

Kollodiumwolle	6	Gewichtsteile,
Alkohol	240	„
Aether	240	„
Jodammonium	2	„
Jodkadmium	1	„
Bromkadmium	2	„

Man sensibilisiert mit demselben Silberbade und nach denselben Vorschriften, wie bei dem nassen Kollodiumverfahren angegeben ist. Nach der Sensibilisierung werden die Platten zur Entfernung des Silbernitrates ausgewaschen, worauf das Präservativ, eine wässerige Tanninlösung von 1:20 bis 1:200, aufgegossen wird. Die erste Portion dieser Lösung muss schnell über die Platte fliessen, da sonst Flecke entstehen würden; hierauf giesst man eine zweite Portion der Lösung auf und stellt die Platte auf einer Ecke senkrecht zum Trocknen auf. Auch die Anwendung der Trockenschränke ist empfehlenswert.

Im allgemeinen wählt man die Konzentration der Tanninlösung 1:60. Je konzentrierter dieselbe ist, um so roter wird das Bild bei der Entwicklung und desto rascher und tiefer geht die Entwicklung selbst vor sich. Die sensibilisierende Wirkung der Gerbsäure ist so bedeutend, dass sogar die mit Jodsalzlösungen behandelten und dadurch vollständig unempfindlich gemachten Kollodiumplatten einen Teil ihrer Empfindlichkeit wieder erhalten, wenn sie mit Gerbsäure behandelt werden.

Einer der besten Entwickler für solche Platten ist die Pyrogallussäure. Da in den Platten kein freies Silbernitrat vorhanden ist, so muss man es der Entwicklerlösung zusetzen, da sonst kein Bild oder nur ein sehr schwaches erscheinen würde, weil die Reduktion des Jodsilbers selbst mit alkalischen Entwicklern nur in geringem Grade vor sich geht. Will man daher ein kräftiges Bild erhalten, so muss man auch in diesem Falle die Eigenschaft des vom Lichte getroffenen Jodsilbers, das durch reduzierende Substanzen (Pyrogallussäure, Ferrosulfat) aus einer Silbernitratlösung reduzierte metallische Silber anzuziehen, zu benutzen suchen. Bei dem nassen Kollodiumverfahren befindet sich das Silbernitrat in der Platte selbst, hier dagegen muss man es dem Entwickler zusetzen. Der

Pyrogallussäure-Entwickler wird aus folgenden beiden Lösungen hergestellt:

A)	Pyrogallussäure	10 g,
	Alkohol	100 ccm.
B)	Silbernitrat	2 g,
	Citronensäure	10 „
	Wasser	100 ccm.

Nach der Exposition wird die Platte mit Wasser gewaschen und dann mit einem aus 10 bis 30 ccm Wasser, 1 ccm Lösung A und 2 bis 8 Tropfen Lösung B bestehenden Entwickler übergossen. Entwickelt sich das Bild zu kontrastreich, so setzt man noch von der Pyrogalluslösung zu; erscheint es aber zu schwach, so fügt man noch einige Tropfen von der Silbernitratlösung hinzu. Man fixiert nachher entweder mit Fixiernatron oder mit Cyankalium.

Alle bisher besprochenen Negativprozesse haben eine weit geringere praktische Bedeutung, als das in den folgenden Kapiteln zur Erläuterung kommende Bromsilbergelatine-Verfahren. Den alten, vollständig aufgegebenen Methoden, wie der Daguerreotypie und dem Kollodiumverfahren mit Präservativmitteln bleibt jedoch ausser dem historischen Werte auch die grosse Bedeutung der denselben zu Grunde liegenden wissenschaftlichen Prinzipien, welche vielleicht in anderen Fällen und zu anderen Zwecken vorteilhaft ausgenutzt werden können.

XVII. Kapitel.

Das Bromsilbergelatine-Verfahren. Die Gelatine.

Aus welchen Stoffen wird die Gelatine gewonnen? — Ihre Eigenschaften. — Einfluss der Wärme und der Alkalien. — Stoffe, welche die Gelatine unlöslich machen. — Fäulnis. — Wie dieselbe verhindert wird. — Welche Eigenschaften die zur Herstellung von Emulsionen geeignete Gelatine besitzen muss. — Harte und weiche Gelatine.

Ohne Zweifel ist die Entdeckung der Bromsilbergelatine-Emulsion (etwa 1880) die grösste, welche auf dem Gebiete der Photographie seit deren Entdeckung gemacht worden ist. Die hohe Empfindlichkeit der mit dieser Emulsion hergestellten

Platten im Vergleiche mit den vorher verwendeten Kollodiumplatten, ihre leichte Handhabung, ihre Haltbarkeit haben viel zur Weiterentwicklung der Photographie beigetragen und die Beschäftigung mit dieser schönen Kunst jedem möglich gemacht.

Die Herstellung der Bromsilbergelatineplatten verlangt sehr grosse Gewissenhaftigkeit in der Ausführung der verschiedenen Arbeiten. Obwohl zur Herstellung dieser Platten in grossem Massstabe spezielle und teure Einrichtungen erforderlich sind, braucht man zu deren Herstellung im kleinen und für den eignen Gebrauch deren nur wenige. Wir kennen nicht wenige Amateure, welchen es eine grosse Freude macht, ihre Negative mit Platten eigener Präparation herstellen zu können. Die grösste Schwierigkeit besteht in dem Giessen der Platten, welche, mit der Hand ausgeführt, stets unvollkommene Resultate liefert.

Bevor wir zu der eigentlichen praktischen Herstellungsmethode übergehen, mögen hier einige allgemeine Betrachtungen über einige Präparate und gewisse Arbeiten Platz finden. Beginnen wir mit der Gelatine. Die Gelatine stellt man her durch langes Auskochen von Tierhäuten, von Fischknorpeln und von Tierknochen (nachdem diese von dem mineralischen Teile durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure befreit worden sind).

Die Gelatine besteht bekanntlich aus zwei gut zu unterscheidenden Substanzen: Glutin und Chondrin. Beide sind in warmem Wasser löslich und erstarren beim Erkalten. Das Chondrin neigt jedoch mehr zur Bildung unlöslicher Verbindungen mit Alaun und anderen Salzen. Unseres Erachtens dürfte für die Herstellung der Emulsionen das Chondrin am wichtigsten sein. Die Zusammensetzung der trockenen Gelatine ist nach Hunt die folgende:

Kohlenstoff	50,1	Prozent,
Wasserstoff	6,6	„
Stickstoff	18,3	„

Die Gelatine kommt in den Handel in Form dünner, durchsichtiger und farbloser Folien. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, quillt jedoch darin auf; die Menge des aufgenommenen Wassers variiert mit der Qualität und kann bis über das Doppelte des Gelatinegewichtes betragen. In warmem Wasser gibt die Gelatine eine vollkommen farblose Lösung: Durch langes Kochen in Wasser verändert sich die Gelatine und verliert dadurch ihre Eigenschaft, beim Erkalten zu erstarren.

Man nimmt an, dass die Gelatine durch langes Kochen in Wasser in zwei verschiedene Körper, das Semiglutin und Emicollin zerfällt. Die sauren und alkalischen Substanzen verändern die Gelatine auch in kaltem Zustande, indem dieselbe die Eigenschaft verliert, beim Erkalten zu erstarren. Das Aetznatron und Aetzkali üben eine sehr energische Wirkung auf die Gelatine aus. Weniger energisch wirken das Ammoniak und die Karbonate der Alkalien. Wenn man die nötige Vorsicht anwendet, kann man die Gelatine mit verdünnten Ammoniak- und Karbonatlösungen schwach erwärmen, ohne dass sie dabei die Eigenschaft des Erstarrens verliert oder merklich verändert wird.

Der gewöhnliche Alaun (Kaliumaluminiumsulfat) und der Chromalaun (Kaliumchromosulfat) in nicht zu verdünnter kalter Lösung machen die Gelatine unlöslich. Die Gerbsäure und die Gallussäure fällen die Gelatine aus den Lösungen aus und bilden unlösliche Verbindungen. Auch genügend konzentrierte Lösungen von Quecksilberchlorid fällen die Gelatine. Das Formaldehyd (CH_2O), gewöhnlich auch Formalin genannt, wirkt sehr energisch auf die Gelatine und macht sie unlöslich, welche Eigenschaft, wie wir sehen werden, in der Praxis in vielen Fällen vorteilhafte Verwendung finden kann. Es bildet sich dabei eine Verbindung, welche Formolgelatine genannt wird und welche sowohl kochendem Wasser, wie vielen auf die Gelatine wirkenden Reagentien widersteht.

Wenn der im Wasser aufgeweichten oder gelösten Gelatine keine antiseptischen Mittel (Karbol-, Essig-, Salicylsäure u. s. w.) zugesetzt werden, so geht sie in Fäulnis über (hervorgerufen durch Mikroorganismen) und wird infolge dessen flüssig. Bei diesem Fäulnisprozesse entwickeln sich beträchtliche Mengen Ammoniak. Die trocknen Gelatinefolien halten sich dagegen, wenn sie trocken aufbewahrt werden, unbegrenzt. In Gegenwart von Feuchtigkeit tritt früher oder später immer die Fäulnis ein.

Die Qualität der Emulsion hängt in hohem Grade von der Qualität der Gelatine ab. Alle angegebenen Ursachen von Veränderungen der Gelatine, welche entweder vor oder während der Herstellung der Emulsion auftreten könnten, müssen vermieden werden, weil eine Veränderung der Gelatine unbedingt Schleierbildung in der Emulsion zur Folge haben würde. Unter Schleier (wir erwähnen es gleich an dieser Stelle) verstehen wir eine im Entwickler auftretende allgemeine,

mehr oder weniger intensive Schwärzung der empfindlichen Schicht.

Die zur Herstellung der Emulsionen benutzte Gelatine muss vollkommen frei von reduzierenden Substanzen sein, da solche auf die Silbersalze wirken und die Emulsion dann im Entwickler schleiern würde; mitunter kann infolge solcher Unreinheiten in der Gelatine eine sichtbare Zersetzung, d. h. Schwärzung des Silbersalzes bewirkt werden. Die Gelatine muss vollkommen fettfrei sein; die Fettteilchen kann man erkennen, wenn man eine Gelatinelösung bei schwacher Wärme einige Zeit stehen lässt. Das eventuell vorhandene Fett steigt in Form von öligen Blasen an die Oberfläche.

Eine vierprozentige Gelatinelösung muss bei etwa 20 Grad C. erstarren, die erstarrte Masse muss bei einer um 8 bis 10 Grad höheren Temperatur, als die Erstarrungstemperatur war, schmelzen. Je höher der Erstarrungs- und Schmelzpunkt, desto besser ist die Qualität der Gelatine, vorausgesetzt, dass sie sich bei 40 bis 50 Grad im Wasser vollkommen löst.

Einige empfehlen, die Gelatine durch längeres Waschen mit kaltem Wasser von gewissen, bisweilen darin vorkommenden löslichen Stoffen (Gummi) zu reinigen. Diese Waschung übt jedoch einen nachteiligen Einfluss auf die Gelatine aus und ist deshalb nicht zu empfehlen; wir können höchstens empfehlen, die Gelatine einfach in Wasser zu tauchen, nach dem Aufquellen das Wasser wegzugiessen und die Gelatine auszupressen.

Im Handel befinden sich zwei spezielle Sorten Gelatine für Emulsionen: die harte und die weiche. Erstere liefert Lösungen von höherem Erstarrungs- und Schmelzpunkt und eine konsistentere, gelatinöse Masse. Zur Herstellung von Bromsilbergelatine-Emulsionen muss man ausschliesslich die eigens zu diesem Zwecke präparierten Gelatinesorten verwenden. Die gewöhnliche Gelatine des Handels, auch Fischleim genannt, ist absolut zu verwerfen, da sie ein zu unreines und ausserdem zu weiches Produkt ist, welches namentlich für die ammoniakalischen Emulsionen vollkommen unbrauchbar ist.

Zur Herstellung der harten Gelatine verwendet man nur auserlesenes Material und verfährt beim Kochen mit der grössten Sorgfalt, um ein Ueberhitzen zu vermeiden; zuletzt wird etwas Alaun zugesetzt. Die besten im Handel vorkommenden Gelatinesorten sind die aus Winterthur (Schweiz), von Heinrichs in Höchst a. M. und von Nelson in London.

XVIII. Kapitel.

Ueber die Reifung der Emulsionen.

Fällung des Bromsilbers in wässerigen und in Gelatinelösungen. — Sensibilisierende Wirkung der Gelatine. — Reifung. — Deren Wichtigkeit. — Notwendigkeit der Reifung in Gegenwart überschüssiger, löslicher Bromsalze. — Relative Verhältnisse des Silbernitrates und des verwendeten Bromkaliums. — Mittel gegen den Schleier und Verzögerer. — Reifung bei niederer Temperatur. — Höchste Temperatur, bei welcher die Reifung noch vor sich gehen kann. — Wirkungsweise der Wärme. — Vergrösserung des Silberkornes bei der Reifung. — Reifung in Gegenwart von Ammoniak. — Verschiedene Wirkungsweise des Ammoniaks, je nachdem der Zusatz desselben vor oder nach der Bildung des Bromsilbers erfolgt. — Wirkung des Ammoniaks auf die Gelatine. — Verwendung von Ammoniumkarbonat (kohlensaurem Ammoniak) an Stelle des Ammoniaks. — Farbe der Emulsion vor und nach der Reifung.

Wir haben bereits erwähnt, dass durch Zusammenmischung einer kalten Bromkaliumlösung oder eines anderen löslichen Bromides mit einer Silbernitratlösung ein käseartiger, gelblicher Niederschlag von Bromsilber entsteht, welcher durch Schütteln pulvrig, durch Erwärmen körnig wird und grosse Empfindlichkeit gegen Licht besitzt. Verwendet man an Stelle einer wässerigen eine gelatinehaltige Bromkaliumlösung, so geht ungefähr der gleiche Prozess vor sich. Die in Gegenwart von Gelatine entstehenden Bromsilberteilchen bleiben in der Gelatinelösung suspendiert (in Schwebe) und bilden eine hellgelbe Emulsion. Durch Erwärmen der Emulsion wird das Bromsilber körnig und sehr empfindlich; durch die Gegenwart der Gelatine wird der Empfindlichkeitsgrad ein bedeutend höherer als ohne dieselbe. Dies berechtigt zu der Annahme, dass die Gelatine eine chemische Wirkung auf die Bromsilberpartikelchen ausübe, wodurch dieselben leichter einen durch die geringste Lichtwirkung zerstörbaren Gleichgewichtszustand annehmen können, welche Lichtwirkung durch Entwicklungsmittel sichtbar zu machen ist. Unter Reifung versteht man denjenigen Vorgang, durch welchen das gegen Licht verhältnismässig unempfindliche Bromsilber in die hochempfindliche, körnige Form umgewandelt wird.

Man kann dabei auch die Ansicht vieler gelten lassen, dass das Bromsilber in dieser (körnigen) Form eine viel grössere Absorptionsfähigkeit für das Licht besitze und dass dessen beträchtliche Empfindlichkeit diesem Umstande zuzuschreiben

sei. Unter allen bei der Herstellung der empfindlichen Bromsilbergelatine-Emulsion erforderlichen Arbeiten ist die Reifung ohne Zweifel die wichtigste und auf welche die grösste Sorgfalt verwendet werden muss. Dieselbe kann auch, allerdings unter beträchtlich längerem Zeitaufwande, kalt vorgenommen werden.

Die Schnelligkeit des Reifungsprozesses sowie der erreichbare Empfindlichkeitsgrad der Emulsion sind nicht allein nach der Temperatur, sondern auch nach den in der Emulsion selbst enthaltenen Substanzen wesentlich verschieden. Es ist daher von grösstem Interesse, diesen so wichtigen Vorgang der Reifung und die darauf Einfluss habenden Umstände etwas eingehender zu studieren. Bei den ersten Versuchen, Bromsilbergelatine-Emulsion herzustellen, wendete man eine geringere Menge Bromkalium an, als zur vollständigen Zersetzung des vorhandenen Silbernitrates erforderlich war. Auf diese Weise blieb in der Emulsion etwas Silbernitrat, welches der frisch bereiteten Emulsion eine grössere Empfindlichkeit verlieh; die Reifung konnte jedoch nur bei sehr niedriger Temperatur vorgenommen werden, da sonst zu leicht Schleier entstanden wären. Die Anfangsempfindlichkeit konnte daher bei solchen Emulsionen nicht viel erhöht werden.

Später entdeckte man, dass die mit Ueberschuss an löslichen Bromsalzen hergestellten Emulsionen anfangs allerdings weniger empfindlich sind als die mit Silbernitratüberschuss präparierten, dass indessen mit Hilfe der Reifung, die bei relativ hohen Temperaturen ohne Schleierbildung vorgenommen werden kann, eine viel höhere Empfindlichkeit erreichbar ist als bei den ersteren. Das erste, was bei der Herstellung von Emulsionen berücksichtigt werden muss, ist, dass bei der Fällung des Bromsilbers eine so grosse Quantität Bromkalium oder eines anderen löslichen Bromsalzes verwendet wird, dass dasselbe nach der Zersetzung des vorhandenen Silbernitrates noch im Ueberschuss bleibt.

Die sich entsprechenden Mengen von Silbernitrat und Bromkalium sind 2 Teile von dem ersten und 1,4 Teile von dem zweiten, d. h. wenn man 2 Teile Silbernitrat und 1,4 Teile Bromkalium verwendet, so zersetzen sich die beiden Körper vollkommen. Damit also ein geringer Bromkaliumüberschuss zurückbleibt, muss man eine etwas grössere Menge dieses Salzes verwenden. Das vorteilhafteste Verhältnis ist 5 Teile Silbernitrat und etwa 4 Teile Bromkalium. Zu viel Bromkalium

würde bei der Entwicklung zu schwache Bilder liefern und infolgedessen schädlich sein. Es ist zu beachten, dass diejenigen Substanzen, wie das Bromkalium, welche die Schleierbildung bei der Reifung der Emulsion verhüten, dieselben sind, welche bei der Entwicklung als Verzögerer und daher als schleierhindernd verwendet werden.

Die Reifung der Emulsionen, d. h. die Umwandlung des Bromsilbers in die empfindliche Form, kann auch bei relativ niedriger Temperatur und auch kalt in der vollkommen erstarrten Emulsion vor sich gehen. Die Umwandlung geht jedoch in diesem Falle viel langsamer vor sich und ist der damit erreichte Empfindlichkeitsgrad von Emulsionen, welchen kein Ammoniak zugesetzt ist, ein bedeutend geringerer als der durch relativ hohe Temperaturen erreichbare.

Die Maximaltemperatur, bei welcher eine Emulsion ohne Schleiergefahr gereift werden kann, ist nach Qualität und Quantität der in der Emulsion enthaltenen Substanzen verschieden. Bei Gegenwart von Ammoniak und alkalischen Substanzen überhaupt, geht die Reifung bei verhältnismässig niederer Temperatur vor sich und ist in diesem Falle die Maximaltemperatur bedeutend niedriger als bei der neutralen oder schwach sauren Emulsion.

Eine schwach saure Emulsion kann ohne Bedenken eine Stunde auf 100 Grad, und auf 120 Grad auf etwas kürzere Dauer erhalten werden. Bei den alkalischen Emulsionen kann man jedoch nicht über 55 Grad gehen ohne Schleiergefahr, und man muss sich auf 45 bis 50 Grad beschränken. Bei Gegenwart eines relativ beträchtlichen Ueberschusses an löslichem Bromsalz kann das Erhitzen bei höherer Temperatur erfolgen; auch die Gegenwart einer kleinen Menge Jodsilber erhöht die Widerstandsfähigkeit der Emulsion gegen die Hitze. Bei der Besprechung des latenten Bildes erwähnten wir bereits, dass auch die Wärme eine latente Modifikation in der Emulsion erzeugen kann. Man kann daher annehmen, dass, wenn bei der Reifung der Emulsionen eine bestimmte Temperatur überschritten wird (solche variiert nach der Herstellungsart der Emulsion), die Bromsilberteilchen eine derartige Molekularveränderung erfahren, dass sie durch den Entwickler zersetzbar, resp. entwicklungsfähig werden. Während also die Wärme zur Erreichung des speziellen Gleichgewichtes der Bromsilberteilchen, auf welchem ihre ganze Lichtempfindlichkeit beruht, gedient hat, zerstört sie dasselbe durch längere

Einwirkung gerade in derselben Weise, wie dieses durch das Licht geschehen kann, und die Emulsion wird infolgedessen verschleiert.

Wird aber die Temperatur über gewisse Grenzen hinaus erhöht und die Dauer des Erwärmens zu sehr verlängert, so vollzieht sich nicht allein eine latente Veränderung, sondern eine wirkliche Schwärzung infolge Zersetzung des Silbersalzes in Gegenwart der Gelatine. Bei der Reifung nehmen die Bromsilberteilchen an Dicke zu. Ihr Durchmesser kann von 0,0008 mm auf 0,02 mm wachsen. Eine Emulsion mit zu grobem Korn ist in der Praxis nicht gut verwendbar; die damit hergestellten Platten zeigen ein sichtbares Korn, wobei die feinsten Details verloren gehen. Ein zu starkes oder zu langes Erhitzen, eine zu geringe Menge Gelatine oder löslichen Bromsalzes sind die gewöhnlichen Ursachen einer übermässigen Vergrösserung der Bromsilberkörnchen. Die Gegenwart von etwas Alkohol während der Reifung scheint die Herstellung einer feinkörnigen Emulsion zu erleichtern. Eine wesentliche Verbesserung bei der Herstellung der Emulsionen wurde durch die Verwendung von Ammoniak erreicht, wodurch die Empfindlichkeit um ein Beträchtliches erhöht und Platten erhalten wurden, welche bei der Entwicklung kräftigere Bilder geben.

Anfangs wurde das Ammoniak im Verhältnis von 1 bis 3 Prozent vor dem Erwärmen der Emulsion zugesetzt. Später wurde es der Silbernitratlösung so lange zugesetzt, bis der ursprüngliche Niederschlag wieder aufgelöst war und die so erhaltene ammoniakalische Silbernitratlösung der Gelatine-Bromkaliummischung zugesetzt. Diesen Weg schlägt man auch heute noch ein, weil er zu den besten Resultaten und zu der höchsten Empfindlichkeit führt, denn es ist hinsichtlich der Resultate durchaus nicht gleichgültig, ob das Ammoniak erst nach Fällung des Bromsilbers zur Emulsion zugesetzt wird, oder ob es schon vor der Entstehung desselben zugegen ist. Infolge des Ammoniakzusatzes zu der Silbernitratlösung bis zur Wiederauflösung des Niederschlages von Silberoxyd entsteht, wie wir es bei den Silbersalzen bereits erwähnt haben, eine Verbindung von Ammoniak und Silbernitrat, welche nach Mitscherlich der chemischen Formel $2\,NH_3\,Ag\,NO_3$ entspricht.

Wird nun diese ammoniakalische Silbernitratlösung der mit Gelatine gemischten Bromkaliumlösung zugesetzt, so entsteht dabei Bromsilber und Kaliumnitrat, währen das Ammoniak frei bleibt, welches, da es flüssig ist, beim Erwärmen der

Emulsion in einem offenem Gefässe teilweise entfernt wird. Das Erhitzen der Gelatine bei Anwesenheit von Ammoniak verändert dieselbe derartig, dass sie ihre Klebekraft einbüsst und schwerer erstarrt. Solche Veränderungen der Gelatine sind die Ursache, dass die Bildhaut sich vom Glase ablöst und kräuselt, wenn die Platten entwickelt oder mit den folgenden Bädern behandelt werden; dies verursacht natürlich grosse Unannehmlichkeiten.

Um dem vorzubeugen, pflegt man die Reifung nur mit einem Teile der Gelatine vorzunehmen, während der Rest nach dem Erhitzen hinzugefügt wird. Von vielen wird versichert, dass bei sonst gleichen Umständen, je geringer die beim Erhitzen gegenwärtige Gelatinemenge, desto grösser die Empfindlichkeit der Emulsion sei; aus unseren neueren Versuchen geht jedoch hervor, dass die bei der Reifung vorhandene Gelatinemenge fast gar keinen Einfluss auf die Empfindlichkeit der Emulsion hat, während die Ammoniakmenge von sehr grosser Bedeutung und die Menge der Jodsalze ebenfalls von Wichtigkeit ist. Um die beim Erhitzen in Gegenwart von Ammoniak eintretende Veränderung der Gelatine zu verhindern, ist es unbedingt erforderlich, dass der *vor* dem Reifen zugesetzte Teil der Gelatine *harte* Gelatine sei. Wenn die fertige Emulsion zu weich ist und aus diesem Grunde schlecht am Glase haftet, so kann man dieselbe durch Zusatz von etwas Chromalaunlösung wesentlich verbessern (5 ccm einer zweiprozentigen Lösung für je 1 Liter Emulsion!). Das Ammoniumkarbonat (kohlensaures Ammoniak) äussert bei der Reifung, wenn auch in viel geringerem Grade, dieselben Wirkungen wie das Ammoniak.

Es trägt auch zu der leichteren Reifung bei, allein man erhält nicht die mit Ammoniak erreichbare Empfindlichkeit. Es bietet dagegen den Vorteil, dass es die Gelatine weniger verändert und leichter die Schleierbildung während des Reifungsprozesses verhütet, weshalb man dem Ammoniumkarbonat bei diesem Prozesse den Vorzug geben sollte, wenn keine grosse Empfindlichkeit verlangt wird. Das Ammoniumkarbonat wird jedoch der Lösung der Gelatine und der Bromsalze und nicht der Silbernitratlösung zugesetzt. Da man nichts Bestimmtes über die Molekularveränderungen, welchen die Bromsilberpartikelchen bei der Reifung unterworfen sind, weiss, so kann man auch nicht bestimmt angeben, in welcher Weise das Ammoniak und das kohlensaure Ammoniak (Ammoniumkarbonat)

bei dieser Reifung in günstiger Weise wirken. Man kann jedoch annehmen, dass selbst die geringe, von diesen Substanzen auf das Bromsilber ausgeübte auflösende Wirkung bei dem Umwandlungsprozess von Einfluss ist.

Bei der Reifung ändert sich die Farbe der Bromsilberpartikelchen, indem dieselben von einer anfangs hellgelben in eine olivengrüne übergeht. In der Durchsicht betrachtet, zeigt sich eine sehr dünne Emulsionsschicht vor der Reifung rötlichgelb und nach derselben rotviolett oder grauviolett oder blaugrau. Das Gesagte gilt für das reine, unter gewissen Bedingungen erhaltene Bromsilber. Bei Gegenwart von Jodsilber oder von gewissen Substanzen an Stelle von anderen während der Reifung ändert sich die Farbe der Emulsion mehr oder weniger.

XIX. Kapitel.

Empfindlichkeit der Emulsionen.

Bedingungen zur Erhaltung hochempfindlicher Emulsionen. — Innere Gründe für die Unterschiede der Empfindlichkeit. — Unwahrscheinlichkeit der Existenz einer mit der Zahl der Empfindlichkeitsgrade übereinstimmenden Anzahl verschiedener Formen des Bromsilbers. — Die verschiedene Empfindlichkeit ist vielleicht das Produkt verschiedener Mischungsverhältnisse der weniger und der hochempfindlichen Bromsilberformen. — Wirkung der Gelatine und der alkalischen Substanzen.

Wir haben gesehen, dass zur Erhaltung eines hohen Empfindlichkeitsgrades der Emulsionen die Reifung unter gewissen Bedingungen vor sich gehen muss, und zwar:

1. Bei relativ hoher Temperatur und relativ langer Einwirkung derselben.

2. In Gegenwart von Ammoniak oder anderen alkalischen Substanzen.

Je nach den Umständen, unter welchen die Emulsionen präpariert worden sind, ändert sich die Empfindlichkeit der Emulsionen, und die Anzahl der zu erlangenden Empfindlichkeitsgrade ist tatsächlich eine unendlich grosse. Unseres Erachtens wäre daher das noch von keiner Seite aufgenommene Studium der inneren Gründe für diese Verschiedenartigkeit

des Empfindlichkeitsgrades von grösstem Interesse. Entspricht nun vielleicht jedem Empfindlichkeitsgrade eine andere Modifikation des Bromsilbers? Dies würde der Vermutung gleichkommen, dass das durch Fällung des Silbernitrates mit einem Ueberschusse an löslichem Bromkalium in der Kälte dargestellte relativ unempfindliche Bromsilber die Fähigkeit besässe, bei der Reifung nach und nach immer empfindlichere Formen bis zu einem Maximum anzunehmen, über welche hinaus die Emulsion schleiert.

Demnach würde zwischen der unempfindlichen Form des Bromsilbers und derjenigen Modifikation, aus welcher das latente Bild besteht, eine überaus grosse Anzahl von Zwischenformen mit ebenso vielen Empfindlichkeitsgraden vorhanden sein. Aber es ist nicht wahrscheinlich, dass eine und dieselbe Verbindung in einer unbegrenzten Zahl von verschiedenen Modifikationen existieren könnte, die sämtlich haltbar sein sollen, wenn sie dem Einflusse der physikalischen Agentien entzogen werden.

Dagegen scheint es viel rationeller zu sein, anzunehmen, dass die verschiedenen Empfindlichkeitsgrade darin ihren Grund haben, dass das weniger empfindliche und das hochempfindliche Bromsilber in verschiedenen Verhältnissen in den Emulsionen miteinander gemischt vorkommen. Die Modifikation des lichtempfindlichen Bromsilbers ist als eine Uebergangsform zu betrachten, welche das gefällte Bromsilber durch die Wirkung einer allmählich gesteigerten und fortgesetzten Erwärmung oder durch die Wirkung alkalischer Substanzen annimmt, auf welche Form eine andere folgt, aus welcher das latente Bild besteht. Diese Form könnte man die reduzierbare nennen; zuletzt tritt die sichtbare, mit der Zunahme der Temperatur und der Zeit der Erhitzung allmählich zunehmende Zersetzung des Bromsilbers ein.

Da der Uebergang von der reduzierbaren Form in den Zustand der Zersetzung allmählich stattfindet und die Zahl der zersetzten Partikelchen um so grösser ist, je intensiver und je ausgedehnter die Erhitzung war, so wird analog dem Uebergange von der wenig empfindlichen zu der hochempfindlichen Form des Bromsilbers die Zahl der in die hochempfindliche Form übergegangenen Bromsilberpartikelchen und daher auch die Empfindlichkeit der Emulsion um so grösser sein, je länger und je stärker die Erhitzung war. Es scheint daher die Annahme vollkommen logisch zu sein, dass die

verschiedenen Empfindlichkeitsgrade der Emulsionen von den wechselnden Verhältnissen abhängig sind, in welchen die wenig- und die hochempfindliche Modifikation des Bromsilbers in den Emulsionen zueinander stehen. Wenn man die hochempfindliche Modifikation des Bromsilbers als eine der Zersetzung vorangehende Uebergangsform ansieht, so ist es leicht erklärlich, dass alle Substanzen, welche die Fähigkeit besitzen, das Bromsilber durch die Wärme zu zersetzen oder die Zersetzung zu erleichtern, auch im stande sind, die Darstellung von Emulsionen höherer Empfindlichkeit zu erleichtern. In diesem Sinne wirken mutmasslich auch die Gelatine und die alkalischen Substanzen; bei allen kann man annehmen, dass sie das Bestreben haben, das Bromsilber zu zersetzen, um das Brom an sich zu ziehen.

Die Gelatine, das Ammoniak, das Ammonium-, Natrium- und Kaliumkarbonat führen in Gegenwart von Wärme diese Zersetzung herbei, und ihre sensibilisierende Wirkung macht sich daher in der Wärme am bemerkbarsten. Das Aetzkali und Aetznatron (Kalium- und Natriumhydroxyd) zersetzen auch in der Kälte das Bromsilber und können daher auch ohne Beihilfe von Wärme eine merkliche Empfindlichkeitserhöhung bewirken. In der Praxis benutzt man tatsächlich diese Eigenschaft, indem man den Emulsionen ein kleines Quantum Aetzkali oder Aetznatron zusetzt.

Es ist uns bekannt, dass bei der schon besprochenen Bromsilber-Kollodiumemulsion ein viel geringerer Empfindlichkeitsgrad als bei den Bromsilber-Gelatine-Emulsionen erreichbar ist. Der Grund hierfür ist hauptsächlich darin zu suchen, dass die Gelatine sich leicht mit Brom verbindet, während dies bei dem Kollodium durchaus nicht der Fall ist.

Durch die Wirkung des Ammoniaks erleidet die Gelatine eine Veränderung, infolge deren sie bei dem Reifungsprozesse wahrscheinlich eine noch grössere sensibilisierende Wirkung ausübt.

Die hier angestellten Betrachtungen mögen dazu dienen, in ein noch so dunkles Gebiet, wie es die Empfindlichkeit der Emulsionen ist, etwas mehr Licht zu werfen. Auf Tatsachen und Analogieen haben wir eine Theorie gegründet, welche, wenn sie auch nicht allgemein annehmbar erscheint, doch dazu sich eignet, sehr viele Tatsachen (Erscheinungen) logisch zu erklären. Die Grundzüge dieser Theorie sind die folgenden:

1. Das Bromsilber existiert in zwei Molekularmodifikationen, von welchen die eine mehr, die andere weniger empfindlich ist; je nach dem Verhältnis, in welchem die beiden Modifikationen in der Emulsion vorkommen, ändert sich die Empfindlichkeit derselben.

2. Die empfindliche Form des Bromsilbers ist eine, der Zersetzung vorangehende Uebergangsform, infolgedessen alle auf die Zersetzung Einfluss habenden Umstände auf die Empfindlichkeit denselben Einfluss ausüben.

XX. Kapitel.

Der Emulsionsschleier. Wirkung des Jodsilbers auf die Emulsionen.

Ursachen der Schleierbildung. — Schleierzerstörende Substanzen. — Verwendung des Bichromates zur Entfernung des Schleiers. — Wirkung der schleierverhütenden Substanzen. — Einfluss des Chlor- und Bromsilbers auf die Emulsionen. — Unterschied in der Wirkung des Jodsilbers, je nachdem dasselbe mit dem Bromsilber zugleich gefällt, oder nachher zugesetzt wird. Menge des zuzusetzenden Jodsilbers. — Klärende Wirkung des Jodsilbers. — Wirkung des Jodkaliums auf das Brom- und Chlorsilber. — Maximalempfindlichkeit der jodsilberenthaltenden Emulsionen für das Spektrum.

Wie bereits erwähnt wurde, nennt man eine Emulsion eine verschleierte, wenn sich dieselbe unter dem Einflusse der Entwickler mehr oder weniger stark schwärzt. Der Emulsionsschleier kann auf verschiedene Weise entstehen: entweder durch die Wirkung eines etwas zu stark aktinischen (chemisch-wirksamen) Lichtes während der Präparation, oder durch eine zu starke oder zu lange Erhitzung oder durch eine schlechte, bei der Herstellung der Emulsion verwendete Gelatinesorte. Indessen kann die Schleierbildung auch noch andere Gründe haben, entweder hat man bei der Herstellung der Emulsion keine rationell zusammengestellte Vorschrift benutzt, oder man hat sich keine Rechenschaft gegeben

hinsichtlich der früher besprochenen, dabei in Betracht kommenden Grundsätze; ausserdem können auch noch andere Ursachen zur Schleierbildung vorhanden sein. So kann der Gebrauch einer zu geringen Quantität Bromsalz während der Reifung oder eine zu grosse Menge Ammoniak oder der Zusatz einer, wenn auch kleinen Quantität Aetzalkali (Aetzkali oder Aetznatron) als Ursache der Schleierbildung angesehen werden.

Auch das unvollständige Waschen der ammoniakalischen Emulsion vor dem Giessen der Platten kann einen, entweder sofort oder einige Zeit nach der Präparation auf den trockenen Platten sich zeigenden Schleier verursachen, welcher von einer längeren Einwirkung des in der Emulsion zurückgebliebenen Ammoniakrestes herrührt.

Gegen den Emulsionsschleier wirken besonders das Chlor und das Jod.

Alle diese Substanzen wirken, auch in sehr verdünnten Lösungen, nach kurzer oder längerer Zeit zerstörend auf den Emulsionsschleier, vorausgesetzt, dass derselbe nicht zu bedeutend ist.

Das Chlor kann in reinem Zustande in wässeriger Lösung verwendet werden. Da die Herstellung einer Chlorlösung unangenehm ist, so pflegt man eine chlorentwickelnde Mischung zu verwenden, z. B. Salzsäure, entweder mit übermangansaurem Kali oder mit Kaliumbichromat oder mit Wasserstoffsuperoxyd.

Das Jod verwendet man entweder in alkoholischer Lösung oder in Jodkaliumlösung gelöst.

Das Brom kann nicht zur Verwendung gelangen, da es die Gelatine unlöslich macht und infolgedessen nur oberflächlich wirken würde.

Auch gewisse Chloride und Bromide, wie das Kupferbromid und das Kupferchlorid, können in stark verdünnter Lösung verwendet werden. Nach unseren Erfahrungen hat sich auch eine einprozentige Ammoniumpersulfatlösung als Schleierzerstörer bewährt.

Auch das Kaliumbichromat wirkt gegen den Schleier, jedoch nicht in jedem Falle, und seine Wirkung ist im allgemeinen eine unvollkommene. Wir stützen uns hierbei auf unsere eingehenden Versuche und können daher der Ansicht vieler, welche dem Bichromate eine energische schleierzerstörende Wirkung zuschreiben, nicht beistimmen.

Die angegebenen Substanzen üben ihre schleierzerstörende Wirkung sowohl auf die gelatinöse, als auch auf die trockene Emulsion aus. Sie beeinträchtigen jedoch sehr stark die Empfindlichkeit, welche bedeutend vermindert wird. Ihre Anwendung ist aus diesem Grunde sehr wenig empfehlenswert, ausser, wenn die damit erhaltenen Platten nur zu Reproduktionszwecken oder zu Glasdiapositiven dienen sollen.

Alle Substanzen, welche gegen den Emulsionsschleier wirken (und daher auch das latente Bild zerstören), wirken auch auf das Silber und die Subsalze desselben, indem sie dieselben in Chloride, Bromide und Jodide verwandeln. Und dies ist einer der Gründe, weshalb viele glauben, dass die Entstehung des latenten Bildes auf eine chemische Reduktion zurückzuführen sei.

Da wir aber die Entstehung des latenten Bildes auf eine molekulare Modifikation zurückführen, so ist die Wirkung dieser Substanzen durch die Annahme zu erklären, dass dieselben die Fähigkeit besitzen, die Bromsilbermoleküle in den Zustand zurückzuversetzen, welcher eine Reduktion durch alkalische Entwickler nicht zulässt. Da unserer Ansicht nach die reduzierbare Form des Bromsilbers eine der Zersetzung des Bromsilbers vorangehende Uebergangsform ist, so ist es sehr wohl denkbar, dass diese Substanzen, welche auf das zersetzte Silbersalz in der Art wirken, dass es in seinen ursprünglichen Zustand zurückversetzt wird (d. h. nicht reduzierbar zu sein), auch das noch nicht in den Zersetzungszustand übergegangene, aber für dieselbe empfängliche Bromsilber in ähnlicher Weise in den ursprünglichen Zustand zurückführen können.

* * *

Von sehr grosser Wichtigkeit ist es, genau den Einfluss kennen zu lernen, welchen das Chlor- und besonders das Jodsilber auf die Bromsilbergelatine-Emulsion ausübt.

Das Chlorsilber wird durch die alkalischen Entwickler leichter als das Bromsilber reduziert, das Jodsilber dagegen schwerer als das Bromsilber.

Durch einen Chlor- oder Jodsilberzusatz wird die Bromsilbergelatine-Emulsion demnach entsprechend leichter oder schwerer durch den Entwickler reduzierbar. Der Zusatz von Chlorsilber zu einer Emulsion bietet tatsächlich keine Vorteile und erzeugt Emulsionen von geringerer Empfindlichkeit; auch

halten sich Emulsionen mit Chlorsilbergehalt weniger gut. Ein kleiner Zusatz von Jodsilber ist dagegen für die Empfindlichkeit von Vorteil und liefert ausserdem weniger zum Schleier geneigte Emulsionen, welche infolgedessen klarere Bilder geben.

Die Bilder auf jodsilberhaltigen Emulsionen entwickeln sich langsamer. Die Wirkung desselben auf die Emulsion ist eine verschiedene, je nachdem es besonders gefällt und dann der Emulsion zugesetzt oder ob es mit dem Bromsilber zusammen gefällt wird.

Die zweite Methode ist vorzuziehen, weil mit ihr empfindlichere Emulsionen und bedeutend bessere Resultate erhalten werden. Um die gleichzeitige Fällung des Brom- und des Jodsilbers zu erreichen, setzt man der Gelatinelösung ausser dem Bromkalium auch etwas Jodkalium zu. Bei dem allmählichen Zusatze des Silbernitrats wird das Brom- und das Jodsilber zusammen gefällt. Das verschiedenartige Verhalten des Jodsilbers, je nachdem dasselbe gesondert oder mit dem Bromsilber zugleich gefällt wird, liegt wahrscheinlich, wie Eder meint, an der Entstehung einer Brom-Jodsilberverbindung, deren Eigenschaften von denen der einfachen Mischung der beiden emulsionierten Salze verschieden sind.

Der in der Emulsion vorhandene Jodsilbergehalt darf nicht über $^1/_{100}$ bis $^1/_{20}$ vom Bromsilbergehalt betragen, da sonst die Platten bei der Entwicklung keine genügend kräftigen Bilder geben würden.

Da die jodsilberhaltigen Emulsionen weniger zur Schleierbildung neigen, so kann man bei der Reifung stärker erhitzen, wodurch eine grössere Empfindlichkeit erreicht wird.

Dieser indirekten Ursache verdankt man hauptsächlich die höhere Empfindlichkeit der Brom-Jodsilberemulsionen gegenüber der einfachen Bromsilberemulsion. Die klärenden Eigenschaften des Jodsilbers werden oft zur Entfernung eines leichten Emulsionsschleiers benutzt, ohne die vorher genannten chemischen Agentien zu Hilfe nehmen zu müssen. Es genügt zu diesem Zweck, die gewaschene Emulsion zu schmelzen und ihr per Liter 1 bis 2 g Jodkalium zuzusetzen; nach unseren Erfahrungen ist jedoch die Wirkung eine unvollständige.

Das der Emulsion zugesetzte Jodkalium verwandelt einen kleinen Teil Bromsilber in Jodsilber und zeigt die dadurch

erhaltene jodsilberreiche Emulsion im allgemeinen einen geringeren Schleier. Es sei hier bemerkt, dass, während das Jodkalium im stande ist, das gesamte Bromsilber in Jodsilber zu verwandeln, dieses nicht umgekehrt der Fall ist, d. h. das Bromkalium kann das Jodsilber nicht in Bromsilber verwandeln. Dies ist auf eine thermochemische Ursache zurückzuführen, aus demselben Grunde tritt die Umwandlung des Chlorsilbers in Brom- oder Jodsilber durch die Wirkung des Brom-, resp. des Jodkaliums ein, während das Chlorkalium durchaus keine Wirkung auf Brom- und Jodsilber ausübt. Das Jodsilber ist in optischer Hinsicht am lichtempfindlichsten für den nach dem Violett sich erstreckenden Teil des Sonnenspektrums; diesem Umstande ist teilweise die Erhöhung der Empfindlichkeit zuzuschreiben, welche die ein wenig Jodsilber enthaltenden Platten für das gewöhnliche Licht besitzen.

XXI. Kapitel.

Praktisches Verfahren zur Herstellung der Bromsilbergelatine-Emulsionen.

Das ammoniakalische Verfahren. — Herstellung der Gelatine- und Bromsalzlösungen. — Herstellung der ammoniakalischen Silbernitratlösung. — Qualität des zu verwendenden Silbernitrats. — Mischung der beiden Lösungen und Reifung der Emulsion. — Beleuchtung des Arbeitsraumes. — Temperatur für die Reifung. — Herstellung der Gelatinelösung und Zusatz derselben zu der Emulsion. — Erstarren der Emulsion. — Empfindlichkeitserhöhung der erstarrten Emulsion. — Saures Verfahren zur Herstellung von weniger empfindlichen Emulsionen. — Modifiziertes kaltes Emulsionsverfahren Hendersons zur Erhaltung ziemlich empfindlicher Emulsionen. — Verwendbarkeit dieses Verfahrens für die Herstellung in kleinem Massstabe. — Zerteilung der erstarrten Emulsion. — Waschen der Emulsion. — Substanzen, welche durch das Waschen entfernt werden müssen. — Einfluss des zum Waschen verwendeten Wassers. — Waschvorrichtung.

Wir können zwei praktische Verfahren zur Herstellung der Bromsilbergelatine-Emulsionen unterscheiden, und zwar das ammoniakalische und das saure Verfahren.

Das erstere ist das allgemein gebräuchliche zur Herstellung hochempfindlicher Emulsionen. Das zweite wird

nur zur Herstellung wenig empfindlicher, zu Diapositiven oder Reproduktionszwecken dienenden Platten in Anwendung gebracht.

Wir wollen zunächst das wichtigere ammoniakalische Verfahren besprechen.

Sehr zahlreich sind die Vorschriften zur Herstellung von Emulsionen nach dem Ammoniakprozesse. Aber von diesen Vorschriften, welche sich in Büchern und Zeitschriften in grosser Zahl finden, sind nur wenige für die Praxis geeignet und wir nehmen deshalb Anstand, unseren Lesern ein solches Chaos von mehr oder weniger rationellen Vorschriften zu bieten, unter welchen die richtige Wahl ausserordentlich schwer ist. Mit Zugrundelegung der vorher erläuterten theoretischen Grundprinzipien konnten wir nach einer langen Reihe von Versuchen eine Vorschrift ausarbeiten, welche eine ausgezeichnete rapide Emulsion liefert. Mit dieser einzigen Vorschrift kann man, je nachdem man die Art und Weise der Präparation ändert, eine Vermehrung oder Verminderung der Empfindlichkeit erreichen. Man stellt vor allem folgende drei gesonderte Lösungen her:

1. Destilliertes Wasser . . . . . 500 ccm,
   harte Gelatine (Winterthur oder Heinrichs) . . . . 40 g,
   Bromkalium . . . . 50 „
   Jodkalium . . . . 0,6 g,
   Citronensäure . . . . 7 g.

Die Gelatine lässt man zunächst $^1/_2$ Stunde in Wasser aufquellen und setzt dann das Brom- und Jodkalium zu; hierauf erwärmt man das Ganze in einem Wasserbade (in einer Kochflasche oder Porzellanbehälter) auf 60 bis 70 Grad, bis zur vollkommenen Lösung der Gelatine.

In einem anderen Gefässe setzt man folgende Lösung an:

2. Destilliertes Wasser . . . . . 500 ccm,
   Silbernitrat . . . . 60 g,
   Ammoniak, bis zur Wiederauflösung des anfänglichen Niederschlages, jedoch nicht im Ueberschuss.

Zu dieser Lösung ist die Verwendung von reinstem Silbernitrat von wesentlicher Bedeutung. Das kristallisierte Silbernitrat verdient den Vorzug, weil bei dem geschmolzenen leicht Verbindungen entstehen (u. a. das Silbernitrit), welche von schädlicher Wirkung sind.

Auch die Gegenwart von Kupfer, wenn auch in sehr geringen Mengen, scheint auf die Empfindlichkeit schädlich zu wirken. Die Entfernung jeder Spur von Kupfersalzen wird durch wiederholtes Umkristallisieren erzielt.

Der Ammoniakzusatz darf nicht grösser sein, als zur Wiederauflösung des anfangs entstehenden Niederschlages gerade genügend ist. Bei Benutzung von Ammoniak von 0,935 spez. Gewicht sind etwa 60 ccm nötig.

Die Lösung 2 wird nun allmählich unter fortwährendem Umrühren der auf höchstens 50 Grad erhitzten Lösung 1 zugesetzt. Es bildet sich dabei ein Niederschlag von Bromsilber, welches sich sofort mit der Gelatine emulsioniert, indem eine milchige, gelbliche Flüssigkeit entsteht, welche stark nach Ammoniak riecht. Die so erhaltene Emulsion muss nun, wie wir bereits erwähnt haben, zur Erreichung eines hohen Empfindlichkeitsgrades dem Reifungsprozesse unterworfen werden.

Die Citronensäure in Lösung 1 hat den Zweck, einen kleinen Teil Ammoniak zu neutralisieren. Dadurch erhält man Emulsionen, welche Bilder von grösserer Kraft liefern. Ueberdies ist die mit etwas Citronensäure erhaltene Emulsion weniger zum Schleier geneigt. Die Menge der Citronensäure kann übrigens nach Bedarf etwas abgeändert werden.

Die Reifung geht durch Erhitzen der Emulsion auf verschieden hohe Temperaturgrade von verschiedener Dauer vor sich; je empfindlicher die Emulsion werden soll, um so höher muss die Temperatur sein und um so länger ist der Reifungsprozess auszudehnen. Die höchste Empfindlichkeit wird erreicht beim Erwärmen der Emulsion in einem geschlossenen Behälter (bei zeitweisem Umrühren) auf 50 Grad während $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde. Es ist nicht gut, im allgemeinen diese Grenzen zu überschreiten, da sich sonst zu leicht Schleier bilden kann. Würde man dagegen die Reifung in einem offenen Behälter vornehmen, so würde ein grosser Teil des Ammoniaks entweichen, und es müsste zur Erlangung desselben Empfindlichkeitsgrades die Temperatur beim Reifen eine höhere sein, als bei Anwendung eines geschlossenen Gefässes. Es ist daher mit Rücksicht auf die Gleichmässigkeit der Resultate vorzuziehen, mit geschlossenem Behälter zu arbeiten. Es versteht sich von selbst, dass die Mischung der beiden Lösungen 1 und 2 und das darauffolgende Erhitzen in einem Raume vorgenommen werden müssen,

welcher nur mit nicht aktinischem (chemisch unwirksamem) Lichte erhellt ist; die orangegelbe, rubinrote und grüne Beleuchtung sind alle gut geeignet.

Das für das Auge hellste Licht ist das orangegelbe; es ist jedoch unter den drei genannten auch das auf die Emulsion am stärksten wirkende. Dessenungeachtet kann man auch das orangegelbe Licht, wenn es nicht zu hell ist, zur Beleuchtung des Raumes, in welchem man die Emulsion herstellt, benutzen, vorausgesetzt, dass man die Reifung in einem mit Deckel verschliessbaren Behälter vornimmt und nur von Zeit zu Zeit beim Umrühren der Emulsion denselben aufdeckt.

In dem Deckel befindet sich ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer, welches zeitweise beobachtet werden muss.

Auf jeden Fall muss man berücksichtigen, dass die flüssige Emulsion während der Herstellung einen viel geringeren Empfindlichkeitsgrad hat als im trockenen Zustande, so dass ein Licht, welches für die Beleuchtung des Raumes zu hell ist, in welchem man mit trockenen Platten arbeitet, vollkommen geeignet sein kann für die Lokale, in welchen Emulsionen präpariert oder Platten gegossen werden.

Es sei hier bemerkt, dass ein hoher Empfindlichkeitsgrad der Emulsion entweder durch längeres Einwirken einer etwas niedrigeren Temperatur oder bei hoher Temperatur und kurzer Dauer der Einwirkung erreicht werden kann. Mit der angegebenen Vorschrift kann man somit auch bei nur 40 Grad, jedoch bei einer Dauer von $^3/_4$ bis 1 Stunde, sehr empfindliche Emulsionen darstellen. Mit dieser von vielen vorgezogenen zweiten Methode vermeidet man mit grösserer Sicherheit jede Spur von Schleierbildung, welche man vielleicht dem Einflusse der durch das Ammoniak in Gegenwart der ziemlich hohen Reifungstemperatur veränderten Gelatine zuschreiben müsste.

Zur Beleuchtung der Emulsions- und Plattenpräparations-Räume ist jedenfalls das künstliche Licht vorzuziehen. Das Tageslicht ist wegen seiner Veränderlichkeit nicht empfehlenswert. Unter den künstlichen Lichtquellen ist das elektrische Licht ohne Zweifel das bequemste und zweckmässigste; in Ermangelung desselben wird man das Gas- oder Petroleumlicht benutzen. An Stelle der farbigen Gläser kann man auch Papier gebrauchen, und wir sahen Bromsilbergelatineplatten-Fabriken, deren Räume mit grossen orangegelben

Papierballons, in welche elektrische Glühlampen eingehüllt, beleuchtet waren. Dieses Licht ist, trotz seiner Helligkeit, nicht schädlich. Während die Emulsion reift, bereitet man folgende Gelatinelösung:

3. Harte Gelatine . . . . 40—50 g,
destilliertes Wasser, so viel, dass die
Gelatine gänzlich eingetaucht ist.

Nachdem man die Gelatine zum Aufquellen einige Zeit im Wasser liegen gelassen, schüttet man das von der Gelatine nicht aufgesogene Wasser ab und schmilzt sie bei 60 bis 70 Grad. Nachdem die Emulsion gereift ist, setzt man die Lösung 3 unter Umrühren zu, worauf die Emulsion in einen flachen, weiten Behälter, z. B. in eine Schale, gegossen und mit derselben in den Eiskasten oder in Eiswasser zum Abkühlen oder Erstarren gestellt wird.

Die in die Schale gegossene Emulsion lässt man ruhig stehen, und die Schale wird, um jeden Lichteinfluss zu vermeiden, noch zugedeckt. Die Emulsion ist bald erstarrt; es empfiehlt sich jedoch, dieselbe einige Stunden stehen zu lassen, damit sie fester und empfindlicher wird.

Es ist sogar besser, die Emulsion von einem Tag zum anderen, kühl gestellt, am besten im Eisschranke, ruhig stehen zu lassen. Die erstarrte Emulsion ist noch einer weiteren Reifung fähig und es kann noch eine Erhöhung der Empfindlichkeit stattfinden, weil sie noch Ammoniak enthält. Man darf jedoch das Stehenlassen der erstarrten Emulsion nicht übertreiben, da man sonst sicher einen mehr oder weniger intensiven Schleier erhalten würde.

Wir konnten jedoch auf Grund einer langen Reihe von Versuchen feststellen, dass die Reifungsdauer in der Wärme auf die Hälfte und auch auf ein Drittel der gewöhnlichen Zeit reduziert werden kann, wenn man nach dieser reduzierten (verkürzten) Erwärmungszeit die Emulsion in der Kälte (im Eisschrank) 5 bis 6 Tage zum Nachreifen stehen lässt. Dies Verfahren bietet, neben der Erlangung bedeutender Empfindlichkeit, den grossen Vorteil, dass die Bildung eines groben Kornes verhindert wird, durch welches die Emulsion an Dichtigkeit verliert und beim Entwickeln kraftlose Bilder entstehen. Für die Fabriken ist diese Methode jedoch nicht bequem.

Wie wir bereits erwähnten, kann man mit dem ammoniakalischen Verfahren, je nach Dauer des Reifungs-

prozesses und je nach der Temperatur, Emulsionen von wesentlich verschiedenem Empfindlichkeitsgrade erhalten.

Nimmt man z. B. die Mischung der beiden Lösungen 1 und 2 bei höchstens 40 Grad vor, und setzt man nach kurzem Umrühren gleich die Gelatinelösung 3 hinzu, so erhält man, wenn man die Emulsion im Eisschranke rasch erstarren lässt, eine viel geringere Empfindlichkeit und grössere Feinheit und grössere Klarheit der Bilder.

Mit dem sauren Verfahren erhält man noch weniger empfindliche Emulsionen; auch ist es schwer, mit demselben Emulsionen herzustellen, welche so gut modellierte und so kräftige Bilder geben, wie mit dem Ammoniakprozesse.

Dessenungeachtet geben wir hier die von Eder empfohlene Formel für die Herstellung von wenig empfindlichen Emulsionen mittels des sauren Verfahrens wieder. Man setzt folgende drei Lösungen an:

a) Ammoniumbromid (Bromammonium) . 20 g,
(oder 24 g Bromkalium)
harte Gelatine . . . . 20 „
Jodkalium . . . . 0,6 g,
Wasser . . . . 200 ccm,
verdünnte Salzsäure (1 : 3) . . . 1—2 Tropfen.

b) Silbernitrat . . . . 30 g,
destilliertes Wasser . . . . . . 125 ccm.

c) Harte Gelatine . . . . 20 g,
Wasser . . . . 200 ccm.

Die beiden Lösungen a) und b) werden zunächst im Wasserbade auf 60 Grad erwärmt und dann, bei unaktinischer Beleuchtung, zusammengemischt; den Behälter mit der Emulsion lässt man einige Stunden in kochendem Wasser stehen, worauf die Lösung c) warm zugesetzt wird.

Henderson empfahl eine gute Methode zur Darstellung von guten Emulsionen auf kaltem Wege; die von Sreniewsky modifizierte Hendersonsche Methode liefert jedoch bessere Resultate. Man stellt folgende drei Lösungen her:

A) Bromkalium . . . . 80 g,
Wasser . . . . 200 ccm,
Gelatine, Nelson Nr. 1 . . . . . 10 g,
Ammoniumkarbonat (kohlensaures
Ammoniak) . . . . 10 „
Jodkalium . . . . 2 „

B) Silbernitrat . . . . 100 g,
Wasser . . . . 400 ccm,
Salpetersäure (Lösung 1 : 10) . . . 20 Tropfen.
C) Alkohol à 95 Grad . . . . . . 500 ccm,
Ammoniak . . . . 40 „

Der lauwarmen Lösung A) setzt man zunächst die Lösung B) und dann, nach und nach, die Lösung C) unter stetigem Umrühren zu. Nach acht- bis zehnstündigem Ruhenlassen setzt man der Emulsion eine warme Lösung von 180 g Gelatine in 1200 ccm Wasser zu, und wäscht dieselbe nach dem Erstarren aus.

Diese Emulsion liefert ziemlich empfindliche Platten, welche jedoch weit weniger empfindlich sind, als die mit der zuerst angegebenen ammoniakalischen Emulsion hergestellten Platten. Dieses (das Hendersonsche) Verfahren wird nicht bei der fabriksmässigen Herstellung der Platten angewendet, da es zu zeitraubend und kostspielig ist und dabei Platten von beschränkter Empfindlichkeit liefert; es kann jedoch für die Selbstherstellung von Platten in kleinem Massstabe mit Vorteil angewendet werden, denn dasselbe ist viel einfacher in der Ausführung und, da bei der Reifung keine Wärme angewendet wird, auch sicherer. Die damit hergestellten Platten geben weiche Negative von bedeutender Abstufung in den Halbtönen, welche den Bildern Plastik und ein gewisses Relief gibt.

* *
*

Die erstarrte und genügend nachgereifte Emulsion muss nun gewaschen und damit dies in vollkommener Weise geschieht, fein zerteilt werden. Zu diesem Zwecke kann man die Emulsion mit einem silbernen Messer oder mit einem Glas- oder Porzellanspatel zerschneiden oder besser mittels einer Presse durch ein Netz von Silberdraht durchpressen. In einigen Fabriken bestehen Vorrichtungen, ähnlich wie die Fleischzerkleinerungsmaschinen, jedoch mit Silber- oder versilberten Messern. Auf jeden Fall muss man bei der Zerkleinerung der Emulsion jede Berührung mit anderen Metallen als Silber vermeiden, da sie sonst bedeutend geschädigt werden würde. Bei der Zerkleinerung der Emulsion in feine Nudeln geht das Waschen viel schneller und vollkommener vor sich.

Ein vollkommenes Waschen ist eine wesentliche Bedingung zur Erhaltung tadelloser und lange haltbarer

Platten. Um zu sehen, welche Substanzen beim Waschen entfernt werden müssen, wollen wir die bei der Herstellung der Emulsion vor sich gehenden Reaktionen prüfen.

Beim Zusetzen von Ammoniak zu der Silbernitratlösung entsteht, wie wir es bei der Besprechung der Silbersalze erwähnt haben, eine Verbindung $2 NH_3 \cdot Ag NO_3$, eine lösliche Verbindung von Ammoniak und Silbernitrat. Bei der Mischung der ammoniakalischen Silbernitratlösung mit der Lösung von Bromkalium und Gelatine geht folgende Reaktion vor sich:

$$\underset{\text{ammoniakalisches Silbernitrat}}{2 NH_3 \cdot Ag NO_3} + \underset{\text{Bromkalium}}{K Br} = \underset{\text{Bromsilber}}{Ag Br} + \underset{\text{Kaliumnitrat}}{K NO_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{2 NH_3}.$$

Es bildet sich dabei unlösliches Bromsilber, welches mit der Gelatine die Emulsion bildet, lösliches Kaliumnitrat und Ammoniak. Beim Erwärmen verflüchtigt sich das Ammoniak teilweise, so dass aus der gereiften Emulsion der Rest des Ammoniaks, das ganze Kaliumnitrat und ausserdem das in der Emulsion noch gegenwärtige Bromkalium ausgewaschen werden muss, da, wie wir gesehen haben, dasselbe im Ueberschuss zuzusetzen ist und infolgedessen teilweise unverändert bleibt. Das zum Waschen verwendete Wasser hat begreiflicherweise einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität der Emulsion. Am besten würde sich das destillierte Wasser dazu eignen, welches jedoch im allgemeinen in den Fabriken nicht verwendet wird. Ein, wenn auch stark kalkhaltiges Wasser hat keinen nachteiligen Einfluss, sofern es nicht zu viel Sulfate (schwefelsaure Salze) enthält. Wenn aber ein Wasser auch nur in geringem Grade eisenhaltig ist, so wirkt dasselbe nachteilig auf die Empfindlichkeit und kann mangelhafte Platten erzeugen. Das Waschen muss mindestens 2 Stunden dauern, während welcher Zeit das Wasser fünf- bis sechsmal gewechselt werden muss. Ein zu langes Waschen bringt eine Veränderung der Gelatine mit sich, welche nachher nicht so gut erstarrt und fehlerhafte Platten liefert. Viele Waschvorrichtungen zum bequemen und vollkommenen Waschen wurden empfohlen.

In ein lackiertes Zinkblechgefäss, welches unten einen Ablasshahn besitzt, bringt man in etwa der halben Höhe einen Rahmen mit einem Pferdehaarnetz an, auf welches die Emulsion gelegt wird. Dann lässt man so lange Wasser auf die Emulsion fliessen (mittels einer Brause), bis das Gefäss voll ist, lässt ein wenig absetzen und lässt das Wasser

durch den Hahn ablaufen, worauf das Gefäss wieder gefüllt wird. Diese Operation wird fünf- bis sechsmal wiederholt. Es wurde auch eine erste Waschung mit Alkohol empfohlen, was jedoch zu kostspielig ist und dabei, ausser einem Festerwerden der Emulsion, keinen Vorteil bietet.

XXII. Kapitel.

Herstellung der Bromsilbergelatine-Platten.

Trocknen der Emulsion zum Aufbewahren. — Konservierung mit antiseptischen Mitteln. — Filtrieren der Emulsion. — Reinigung der zur Aufnahme der Emulsion bestimmten Platten. — Behandlung der Platten mit Wasserglas- oder Gelatinelösung. — Wichtigkeit der Vorpräparation.

Die gewaschene Emulsion darf nicht zu lange Zeit aufbewahrt werden, weil die feuchte Gelatine durch Wirkung von Mikroorganismen leicht verdirbt und infolgedessen immer zu Schleier Anlass gibt. Zum Aufbewahren der Emulsion, ohne dieselbe auf die Platten aufzutragen, muss man sie auf Silbernetzen trocknen lassen; auf diese Weise kann man sie lange aufbewahren. Zum Gebrauche lässt man dann die Emulsion in Wasser aufquellen, worauf nach Entfernung des überschüssigen Wassers durch Zusammenpressen der Emulsion dieselbe geschmolzen wird. Soll die Emulsion nur einige Tage aufbewahrt werden, so kann man das Trocknen und nachherige Wiederaufquellen umgehen, indem man eine ganz geringe Menge eines Antiseptikums, z. B. Salicylsäure, hinzusetzt. Diese Antiseptika haben jedoch mehr oder weniger alle einen wenig vorteilhaften Einfluss auf die Emulsion. Empfehlenswerter ist der Zusatz einer kleinen Menge Alkohol in den Behälter, in welchem sich die gewaschene und zerteilte Emulsion befindet. Zum Auftragen der Emulsion auf die Platten lässt man dieselbe bei höchstens 50 Grad schmelzen und filtriert nachher durch ein dichtes Leinentuch. Zu diesem Zweck wird vielfach das Gemsleder empfohlen, aber

das Filtrieren dauert selbst unter Druck sehr lange. Es ist sehr wichtig, dass bei dem Schmelzen die Temperatur von 50 Grad nicht überschritten wird, da die gewaschene Emulsion, welche kein Bromsalz mehr enthält, durch die Wärme leichter angegriffen und infolgedessen zur Schleierbildung geneigt ist.

Zum Filtrieren legt man am einfachsten den Leinwandlappen in einen grossen Trichter, in welchen die warme Emulsion gegossen wird. Das Filtrieren hat den Zweck, gewisse Unreinigkeiten, welche sich in der Emulsion in Suspension befinden können, wie z. B. Haare, Sand oder sonstige, aus der Gelatine, dem Waschwasser oder der Luft stammend, zu entfernen. Nach dem Filtrieren kann die Emulsion zum Giessen der Platten oder sonstiger Oberflächen verwendet werden.

Von einigen wird vor dem Auftragen etwas weiche oder harte, vorher in wenig Wasser gelöste Gelatine (15 bis 20 g pro Liter) hinzugesetzt. Dieser Zusatz ist namentlich im Sommer sehr nützlich, da dadurch bei dem mechanischen Auftragen das Erstarren der Emulsion erleichtert wird. Es ist jedoch ratsam, diese Gelatine vor dem Filtrieren zuzusetzen. Die zur Aufnahme der Emulsion bestimmten Platten müssen sauber gereinigt sein. Zu diesem Zweck werden sie mittels Bürsten oder Lappen mit fünfprozentiger warmer Sodalösung abgerieben. Darauf werden sie mit reinem Wasser abgewaschen und in fast senkrechter Stellung auf Holzgestellen getrocknet.

Es ist empfehlenswert, das Trocknen in einem geheizten staubfreien Raume vorzunehmen. In den Fabriken werden die gewaschenen Platten vor dem Trocknen mit einer stark verdünnten Wasserglas- oder Gelatinelösung auf nur einer oder beiden Seiten behandelt. Die leichte Wasserglas- oder Gelatineschicht erleichtert das Anhaften der Emulsion, wodurch jedes Ablösen der Schicht in den alkalischen Entwicklerlösungen, wie dieses häufig im Sommer vorkommt, vermieden wird. Nach unseren Erfahrungen ist eine einprozentige Wasserglaslösung zu einer guten Vorpräparation hinreichend. Da das Wasserglas in Wasser löslich ist, so könnte man glauben, dass die Schicht sich leichter ablösen müsse, anstatt fester am Glase zu haften. Dies ist aber nicht so, weil besonders durch die Wirkung der Kohlensäure der Luft das Wasserglas sich unter Bildung von Kieselerde zersetzt, einer unlöslichen Substanz, welche in dieser dünnen

Schicht eine sehr gute Unterlage bildet, an welcher die Gelatinehaut gut haftet.

Ein viel besseres Anhaften der Emulsion erzielt man jedoch, nach unseren zahlreichen industriellen Erfahrungen, durch eine $^1/_2$ bis einprozentige Gelatinelösung, der man 0,1 bis 0,2 Proz. vorher gelösten Chromalaun zusetzt. In diese lauwarme Lösung werden die Platten eingetaucht und trocknen gelassen, worauf sie mit der Emulsion überzogen werden.

XXIII. Kapitel.

Fehler in der Emulsion und deren Beseitigung.

Prüfung der Emulsion. — Unregelmässigkeiten und Schwierigkeiten bei der fabrikmässigen Herstellung. — Fehler: zu grobes Korn. — Löcher. — Nicht entwickelbare Oberflächen. — Einfluss der Metalle auf die gewaschene Emulsion. — Weisse Scheibchen mit Mittelpunkt. — Schleier in der Emulsion. — Hilfsmittel gegen leichten Schleier. — Unmöglichkeit, einen bedeutenden Schleier zu entfernen. — Schlechtes Anhaften der Schicht. — Langsames Fixieren.

Nach Erledigung des bisher über die Herstellung der Emulsion Gesagten erübrigt es nur noch, im folgenden das Giessen der Platten mit der Hand oder mit der Maschine zu besprechen. Hat man eine grössere Quantität Emulsion hergestellt, so empfiehlt es sich, zunächst einige Platten in der Hand zu präparieren und dann erst (nach vorgenommener Probe) die übrigen zu giessen. Manche Uebelstände, welche man bei den Probeplatten antrifft, können bisweilen durch eine spezielle Behandlung der Emulsion vor der weiteren Präparation beseitigt werden, während bei schon präparierten Platten jede Behandlung schwierig oder unmöglich sein würde.

Wenn aber die Mängel derartig sind, dass jeder Versuch, die Emulsion wieder brauchbar zu machen, vergeblich sein würde, so wirft man dieselbe zu den Silberrückständen, um sich die Zeit und die Arbeit, sowie die unvermeidlichen Verluste zu ersparen, welche aus dem Giessen und der späteren Beseitigung solcher fehlerhafter Platten entstehen.

Wir betonen jedoch ganz besonders, dass die fabrikmässige Herstellung der Bromsilbergelatineplatten ausserordentliche Schwierigkeiten bietet, und dass, wenn man auch immer nach derselben Methode arbeitet, man doch nicht selten Unregelmässigkeiten beobachtet, deren Ursachen man unmöglich auffinden kann. Anderseits kann je nach der warmen oder kalten Jahreszeit oder je nach sonstigen besonderen Umständen von dem angegebenen Herstellungsverfahren abgewichen werden, sei es hinsichtlich der Dauer und Temperatur der Reifung oder hinsichtlich des Gelatinequantums (im Sommer ist es besonders angezeigt, der gewaschenen und geschmolzenen Emulsion vor dem Filtrieren etwas Gelatine zuzusetzen) oder schliesslich hinsichtlich der Jodkaliummenge und der Art und Dauer des Waschens. Nur unter beständiger Leitung eines fachkundigen und sehr erfahrenen Chemikers kann eine gewisse Regelmässigkeit in der Fabrikation bei einem Minimum von Misserfolgen erzielt werden. Die Herstellung in kleinem Massstabe zu eigenem Gebrauche bietet viel geringere Schwierigkeiten.

Gehen wir nun zur Besprechung der bei den Bromsilbergelatineplatten vorkommenden Fehlern über. Von den in Emulsionen auftretenden Mängeln sind einige nicht zu beseitigen. So kann ein zu grobes Korn in keiner Weise verbessert werden. Dies liegt im allgemeinen daran, dass man bei der Reifung der Emulsion die Erwärmung zu weit getrieben oder dass man dabei der Emulsion zu wenig Gelatine oder zu viel Ammoniak zugesetzt hat. Zuweilen zeigt die Schicht eine grosse Anzahl von Löchern, welche sich aus Mangel an Reduktionsfähigkeit nicht entwickeln lassen und infolgedessen nach dem Fixieren durchsichtig bleiben. Dieser Fehler wird meistens verursacht durch ungenügendes Umrühren während der Mischung der silbernitrat- und der bromkaliumhaltigen Gelatinelösung oder auch durch Unreinheiten in der Gelatine oder durch andere Ursachen und muss als Folge einer ungleichmässigen oder ungenügenden Reifung einiger Teile angesehen werden. Deshalb haben diese Teile geringere Empfindlichkeit, werden bei der Exposition ungenügend verändert und entwickeln sich infolgedessen nicht oder schwächer.

Die etwas grösseren, auf der Platte oft vorkommenden durchsichtigen Flecke sind fast immer der Wirkung irgend eines Metalles auf die Emulsion vor oder während des Waschens zuzuschreiben. Würde man z. B. zur Zerteilung der Emulsion ein Kupfer-, Nickel- oder Eisensieb verwenden, so würden

unbedingt solche Flecke auf den Platten auftauchen. Wir haben zahlreiche und durchaus massgebende Versuche zur Bestimmung der Ursachen obengenannter Fehler gemacht. Die von vielen Autoren angegebenen Ursachen des sicher nicht seltenen Auftretens kleiner Löcher und durchsichtiger Flecke scheinen uns daher nicht annehmbar oder zum mindesten selten zutreffend zu sein.

Wenn die unentwickelten Teile nach dem Fixieren wie kleine, mit einem schwarzen Mittelpunkte versehene, durchsichtige Scheiben aussehen, so können diese von fremden, auf dem Glase zurückgehaltenen Teilchen oder von Unreinigkeiten in der zur Vorpräparation der Platten benutzten Flüssigkeit herrühren, oder auch von Staubteilchen, welche sich auf der noch feuchten Emulsionsschicht abgesetzt haben. Diese beiden Uebelstände der Löcher und durchsichtigen Flecke kommen bei jeder Bromsilbergelatineplatte häufig vor. Beide Fehler sind nicht zu beseitigen, und solche Emulsionen, welche diese Fehler in etwas erheblichem Masse zeigen, sollten zu den Rückständen gefügt werden. Bei den zur Erlangung genügender Empfindlichkeit der weniger empfindlichen Teilchen vorzunehmenden Behandlungsmethoden, welche zu den erwähnten Fehlern führen, verdirbt die Emulsion, weil dabei auch die Empfindlichkeit der anderen vorwiegenden Teilchen bis zur Schleierbildung erhöht wird.

Ein häufiger Fehler der Emulsion besteht auch in dem bei der Entwicklung zum Vorschein kommenden Schleier, welcher die Kraft des Negatives ganz vernichtet oder vermindert. Dieser Fehler kann, wenn unbedeutend, wohl geschwächt, jedoch schwer entfernt werden. Wir konnten auf Grund einer grossen Anzahl von Versuchen feststellen, dass man heute noch keine Substanz kennt, mit welcher der nicht vom Lichte erzeugte Emulsionsschleier entfernt werden könnte. Die als schleierverhindernd bekannten Substanzen haben nur eine abschwächende Wirkung oder verzögern die Entwicklung des Bildes, welches schliesslich doch gleich verschleiert erscheint. In diesem letzteren Sinne wirken das Kaliumbichromat und die Bromsalze; entgegen der allgemeinen Ansicht ist das Kaliumbichromat nicht im stande, den Emulsionsschleier zu entfernen, welche Ursache er auch immer haben möge, selbst wenn er durch Licht entstanden ist.

Wir konstatierten dagegen, dass durch Zusatz von 1 g Jodammonium pro Liter tatsächlich die Emulsion verbessert,

jedoch der Schleier nur teilweise entfernt wurde. Auch der Zusatz von Bromwasser entfernt den Schleier nicht ganz; ausserdem muss man annehmen, dass die Wirkung des Bromwassers infolge seiner energischen gerbenden Wirkung auf die Gelatine nur eine unvollkommene und ungleichmässige ist. Daraus ist folgendes zu schliessen: Bei einer durch die Wärme oder durch die chemische Wirkung der veränderten Gelatine verschleierten Emulsion haben die aus Konglomeraten von Bromsilbermolekülen bestehenden empfindlichen Teilchen ihrer ganzen Tiefe nach eine Veränderung erfahren, und alle Substanzen, welche chemisch auf die Wiederherstellung der ursprünglichen Form des Bromsilbers wirken können, vermögen nur eine oberflächliche und daher unvollständige Wirkung auf diese Teilchen auszuüben.

Was die Lichtwirkung anbelangt, so kann man wohl annehmen, dass seine Wirkung auf einzelne Teilchen auf deren Oberfläche sich beschränkt und deshalb die allmähliche chemische Wirkung gewisser Substanzen, wie des Ammoniumpersulfats, des Kupferbromids u. s. w. eine vollkommene sein kann. Gewöhnlich kann, wie bereits erwähnt, bei einer leicht verschleierten Emulsion der Zusatz einer kleinen Menge eines Jodsalzes abhelfen. Der Zusatz von Bromkalium oder Bromammonium kann insofern nützlich sein, weil dadurch die Schleierbildung im Entwickler verzögert und die Platte nicht sofort schwarz wird. Jedenfalls muss man sich vergegenwärtigen, dass durch die Wirkung der Brom- und noch mehr durch diejenige der Jodsalze auch die Empfindlichkeit bedeutend vermindert wird.

Für eine stark verschleierte Emulsion kann nur das Chlorwasser oder besser eine Lösung von Jod in Jodkaliumlösung dienen. Solche teilweise nützliche Zusätze können jedoch die Empfindlichkeit mehr oder weniger verändern und auch zu anderen Fehlern Veranlassung geben. Mit Rücksicht darauf, dass der Schleier im allgemeinen doch nicht ganz durch diese chemischen Agentien entfernt werden kann, so folgt daraus, dass es besser ist, eine stark verschleierte Emulsion zu beseitigen, anstatt Wiederherstellungsversuche damit zu machen.

Zuweilen zeigen die entwickelten Platten auch an den unbelichteten Stellen schwarze Punkte oder Striche. Diese Fehler können durch die Wirkung gewisser Metalle auf die gewaschene und geschmolzene Emulsion hervorgerufen sein.

Die neuen Untersuchungen Colsons und Russels haben den grossen Einfluss gewisser Metalle auf die trockenen Platten nachgewiesen. Auch nach unseren Studien ist der Einfluss der Metalle auf die geschmolzene Emulsion ein ausserordentlich grosser. Wir können darüber folgendes mitteilen: Giesst man auf eine Glasplatte etwas geschmolzene Emulsion und zeichnet mit einem Metallstifte irgend welche Zeichen auf diese Platte, so erhält man eine Platte, welche nach dem Trocknen beim Entwickeln alle Zeichen in schwarzer Farbe erscheinen lässt. Mit Ausnahme des Silbers haben alle übrigen Metalle und ihre Legierungen diesen Einfluss, auch wenn man nur ganz leicht auf die Platte damit streicht. Sogar wenn man die Glasplatte vor dem Giessen der Emulsion mit einem Metall bestreicht, tritt diese Erscheinung, wenn auch in schwächerem Grade, auf. Es geht daraus hervor, dass es sehr wichtig ist, jede Berührung der Platten mit Metallen, das Silber ausgenommen, während des Giessens zu vermeiden. Ein solcher Fehler kann nie beseitigt werden.

Zeigt die Bildschicht bei den verschiedenen Behandlungen (in den Bädern) die Neigung, sich vom Glase abzulösen, so ist dies ein Zeichen von mangelhafter Vorpräparation. Die aus Gelatine und Chromalaun hergestellte Vorpräparation zeigt selten diesen Fehler. Sollte derselbe jedoch vorkommen, so kann man denselben beseitigen, indem man etwas mehr Chromalaun (3 anstatt 2 pro Tausend) der Gelatinelösung zusetzt.

Es kann auch vorkommen, dass sich die Schicht blasenartig ablöst; dies liegt an einer zu hohen Temperatur bei der Reifung, infolgedessen eine Veränderung der Gelatine und ihrer Konsistenz stattgefunden hat. Es kann auch sein, dass man eine schlechte oder ungeeignete (zu weiche) Gelatinequalität verwendet hat. In diesem Falle empfiehlt es sich, für je 1 Liter Emulsion 10 bis 15 ccm einer einprozentigen Chromalaunlösung zuzusetzen. Ein zu grosser Chromalaunzusatz hat, abgesehen von einer sehr ungünstigen Wirkung auf die Empfindlichkeit, auch den Nachteil, auf die Gelatine gerbend zu wirken, wodurch das Giessen erschwert und die Durchdringbarkeit der Schicht für die Entwickler und Fixierlösungen vermindert wird, und infolgedessen das Entwickeln und Fixieren langsamer und nicht selten auch unregelmässig vor sich geht.

Ein langsames Fixieren, ebenfalls ein nicht zu übersehender Uebelstand, kann entweder durch einen zu grossen Jodsilber-

gehalt der Emulsion, durch die Reifung bei zu hoher Temperatur oder durch Anwendung einer zu grossen Gelatinemenge oder zu harter Gelatine entstehen. Durch Alkoholzusatz vor dem Giessen kann man im allgemeinen den Fehler des zu langsamen Fixierens verbessern.

XXIV. Kapitel.

Das Giessen der Emulsion.

Das Giessen mit der Hand. — Das Giessen mit der Maschine. — Prinzipien, welche den Giessmaschinen zu Grunde liegen. — Röhrenförmiger Verteiler und dessen Nachteile. — Giessmaschine nach System Smith. — Trocknen der Platten. — Heiz- und Lüftungseinrichtungen der Trockenräume. — Vorsichtsmassregeln gegen den Staub.

Die Emulsion ist bei 35 bis 45 Grad (je nach der Jahreszeit) fertig zum Giessen. Um die Emulsion dünnflüssiger zu machen, empfiehlt es sich, unmittelbar vor dem Giessen 50 ccm reinen Alkohol (95 Grad) pro Liter Emulsion zuzusetzen. Das Giessen kann entweder mit der Hand oder mit der Maschine vorgenommen werden. Bei dem Giessen mit der Hand fällt die Schicht ungleichmässiger und dicker als bei dem Maschinenguss aus und ist heute in allen Anstalten, in welchen die Platten fabrikmässig hergestellt werden, abgeschafft.

Will man mit der Hand arbeiten, so fasst man die Platte mit der einen Hand und giesst mit der anderen die Emulsion so über die Platte, dass sie sich überall ausbreitet. Den Ueberschuss lässt man in eine Flasche an einer Ecke ablaufen und sucht durch Bewegen der Platte die Schicht möglichst gleichmässig auszubreiten. Dann wird die Platte auf eine horizontale Fläche zum Erstarren gelegt. Ist dies geschehen, so stellt man sie fast senkrecht in einen Trockenschrank. Der Trockenschrank kann aus einem mit horizontalen Abteilungen versehenen metallischen Kasten bestehen; jede Abteilung ist mit Nuten zum Aufrechtstellen der Platten versehen. Die Abteilungen stehen miteinander in Verbindung; die durch einen kleinen, auf relativ grosser Entfernung unter dem Trockenschranke gestellten Gasherd erzeugte warme Luft zirkuliert in

allen Abteilungen, berührt alle Platten und wird durch ein ziemlich langes, oben im Schranke liegendes Ofenrohr aufgesogen, wo sich eine Gasflamme zur Erzeugung des dazu nötigen Luftstromes befindet. Man muss darauf achten, dass die von unten eintretende Luft unter 30 Grad warm sei, da sonst Gefahr vorhanden wäre, dass die Gelatine schmilzt. Zum vollkommenen Trocknen auch in einem gut konstruierten Trockenschranke sind nicht weniger als 12 Stunden erforderlich.

Zum Maschinenguss, welcher, wie gesagt, in den Anstalten allein in Gebrauch ist, hat man verschiedene Vorrichtungen konstruiert. Alle basieren jedoch auf demselben Prinzip: Man lässt die Platte unter einem Behälter durchlaufen, welcher die flüssige Emulsion enthält; nachdem die Platte mit Emulsion bedeckt ist, lässt man sie auf einen horizontal liegenden, künstlich abgekühlten Träger laufen, welcher so lang sein muss, dass, wenn die Platte am Ende desselben angekommen, die Schicht auf derselben vollkommen erstarrt ist.

Im Winter ist es ratsam, die Platten etwas vorzuwärmen, weil auf einer etwas warmen Oberfläche die Emulsion sich gleichmässiger ausbreitet. Zum Erwärmen der Platten kann man Metallcylinder benutzen, in welche man heissen Dampf streichen lässt oder welche durch Drehung in einem Behälter mit kochendem Wasser sich erwärmen. Zur Abkühlung wird dagegen endloses Gewebe benutzt, welches durch kaltes, nötigenfalls künstlich gekühltes Wasser sehr abgekühlt ist. In dem grossen Etablissement von Lumière in Lyon wird die Abkühlung durch einen sehr kalten Luftstrom erzielt, welcher dadurch erzeugt wird, dass man die Luft über einen Eiscylinder streichen lässt. Das Eis wird mittels flüssiger schwefliger Säure künstlich hergestellt.

Die Emulsion fliesst aus einem Behälter, welcher im Bedarfsfalle mittels einer Dampfheizvorrichtung erwärmt werden kann. Das Erwärmen ist aber unnötig, wenn man die Flasche mit der Emulsion in Filz einwickelt. Auf diese Weise wird die Wärmeausstrahlung verhindert und die Emulsion bleibt, wenn nicht eine sehr grosse Quantiät vorhanden ist, genügend lange flüssig (1 1/2 bis 2 Stunden); bis dahin kann sie ganz verarbeitet sein. Während sich die Emulsion in der Flasche befindet, ist es gut, durch eine mechanische Schüttelvorrichtung zu verhindern, dass sich das Bromsilber zu Boden setzt, wodurch man silberreichere und silberärmere Platten erhalten würde. Wir haben jedoch eine solche Vorrichtung

nicht in allen von uns besuchten Anstalten angetroffen, was darauf schliessen lässt, dass bei gewissen, besonders hergestellten (wahrscheinlich feinkörnigen) Emulsionen ein Absetzen des Bromsilbers während der Zeit, wo die Emulsion in der Flasche sich befindet, nicht zu befürchten ist. Um ein Ausfliessen der Emulsion unter gleichmässigem Druck zu erzielen, bedient man sich einer sogen. Mariotteschen Flasche, aus welcher die Flüssigkeit stets mit gleichmässigem Drucke aus der unteren Oeffnung herausfliesst. Diese besteht aus einer, unten mit einem Ablassrohr versehenen Flasche, in welcher durch einen an der oberen Oeffnung angebrachten, durchlochten Gummistöpsel ein Glasrohr bis fast auf den Boden der Flasche hineinragt. Aus diesem unterhalb stehenden Ablassrohr, welches mit einem Schlauche versehen ist, fliesst die Emulsion mit stets gleichem Drucke aus.

Aus diesem Behälter geht die Emulsion zu dem Verteiler. Viele Anstalten benutzen zu diesem Zweck ein Röhrensystem. Aus dem unteren Ablassrohr der Flasche fliesst die Emulsion durch einen Gummischlauch in ein horizontales, mit vielen kleinen Röhrchen versehenes und mit Dampf geheiztes Rohr; aus diesen Röhrchen fliesst die Emulsion in eine Lederführung, aus der sie, indem sich die feinen Emulsionsfäden vereinigen, gleichmässig bandförmig auf die unter derselben durchgehende Platte verteilt wird.

Dieses System ist jedoch nicht das vollkommenste und empfehlenswerteste, um eine gleichmässig auf den Platten verteilte Emulsion zu erhalten. Die Resultate hängen hauptsächlich davon ab, wie der Verteiler funktioniert. Die sehr kleinen Oeffnungen der Röhrchen verstopfen sich nicht selten, was zu Unregelmässigkeiten führt; auch die Leder- oder Gummiführungen bilden bei längerem Gebrauch Falten und streifen daher nicht mehr regelmässig die Platten; wo nun die Berührung mit der Platte fehlt, dort setzt sich auch keine Emulsion ab.

Viel praktischer und empfehlenswerter ist das bei der Giessmaschine von Dr. J. H. Smith in Zürich angewandte Verteilungssystem. Diese Maschine, von der wir nachstehend eine kurze Beschreibung geben, ist eine der besten und am meisten gebrauchten. Die flüssige Emulsion ist in einem Steingutbehälter enthalten, in welchen bis zu der Höhe des Ablasshahnes ein Glasrohr hineinragt, wodurch ein regelmässiges Ausfliessen bewirkt wird. Durch das Glasrohr wird

die aus zwei Schaufeln bestehende, silberne Umrührvorrichtung eingeführt. Diese Schaufeln sind unten biegsam, um durch das Rohr geschoben und bis zum Boden des Gefässes gestellt werden zu können. Diese Vorrichtung wird mit der Maschine in Bewegung gesetzt. Die zu präparierenden Platten werden vor allem gebürstet und kommen dann auf eine Filzplatte; von da aus werden sie über Rollen geführt, welche in warmes Wasser tauchen und den Zweck haben, die Emulsion aufzunehmen, welche nicht mehr auf die Platten geht. Dann gehen die Platten über cylindrische Rollen und dann über eine abgekühlte Filzplatte, auf welcher die Emulsion abgekühlt und zum Erstarren gebracht wird.

Diesen Filzunterlagen folgen andere, da zum völligen Erstarren der Emulsion ein Weg von mindestens 3 bis 4 m auf kaltem Filze erforderlich ist. Die Geschwindigkeit der Scheibenwalzen ist grösser als die der Cylinderwalzen, wodurch die Platten etwas entfernt voneinander bleiben und infolgedessen deren Kanten sich nicht aneinander reiben. Gehen wir nun zu dem Verteilen über. Die Emulsion fliesst aus dem Ablasshahn durch einen Gummischlauch, der mit einem Glasröhrchen von bestimmter Oeffnung für jede zu präparierende Plattengrösse versehen ist; von solchen Glasröhren hat man sechs oder mehr verschiedener Oeffnung.

Auch durch Regulierung der Geschwindigkeit der Maschine kann man die Menge der auf die Platten fliessenden Emulsion ändern. Durch das Glasrohr fliesst die Emulsion allmählich auf eine Oberfläche aus poliertem und versilbertem Metall. In den Kanälchen breitet sich die Emulsion aus und fliesst gleichmässig über die Platte. Die Emulsion würde sich jedoch unregelmässig auf den Platten verbreiten, wenn nicht ein bewegliches, rinnenartig gebogenes Silberplättchen in fortwährender Berührung mit den Platten sein und die Unebenheiten ausgleichen würde. Die Emulsion geht vermöge der Adhäsionskraft auf das bewegliche Plättchen und von da auf die Platten über. Die Präparation der Platten geht auf diese Weise mit sehr grosser Vollkommenheit vor sich.

Bei der Smithschen Giessmaschine dient der Verteiler für jede beliebige Breite. Die Breite der auf die Oberfläche der Platten fliessenden Emulsion kann dadurch beliebig geregelt werden, dass man die Vorsicht gebraucht, nur so breit als nötig den Verteiler mit Emulsion zu befeuchten. Vermöge der Adhäsionskraft fliesst die Emulsion nur über den befeuchteten

Teil der metallischen Oberfläche des Verteilers; sollte sie jedoch Neigung zeigen, sich darüber hinaus auszubreiten, so kann man sie sofort zurückhalten, indem man mit einem Finger etwas Paraffin an die Kanten desselben (des Verteilers) streicht.

Eine andere, gut funktionierende Giessmaschine ist die der englischen Firma Edward. Die einfachste und billigste Maschine, welche sehr gut funktioniert, ist die der Berliner Firma Braun. Auch Ferd. Flinsch in Offenbach a. M. und Aug. Koebig in Radebeul bei Dresden fabrizieren ausgezeichnete Giessmaschinen, welche jedoch leider zu teuer und zu kompliziert sind; die letztgenannten Firmen fabrizieren auch Waschmaschinen zum Waschen der zu präparierenden Platten.

* * *

Die am Ende der Maschine angekommenen Platten müssen so weit erstarrt sein, dass die Emulsion einem leichten Fingerdruck nicht nachgibt. In diesem Zustande werden sie in fast senkrechter Stellung auf Holzgestelle gestellt. Diese bestehen aus rechtwinkligen Rahmen, welche auf ihren beiden Längsseiten zwei Reihen von Stützen tragen, deren Entfernung voneinander etwa 3 cm beträgt. Zwischen diesen Stützen werden die Platten, mit der Glasseite an dieselben gelehnt, aufgestellt. Diese Gestelle mit den Platten kommen nun in den Trockenraum, in welchem sich horizontale Stellagen befinden, auf welche dieselben gestellt werden.

Solche Stellagen bestehen nicht aus Brettern, sondern aus Holzleisten, welche, um die Luftzirkulation zu ermöglichen, etwas voneinander entfernt sind. Um das Trocknen zu beschleunigen, ist eine Temperatur von höchstens 30 Grad und eine starke Ventilation erforderlich. Am besten eignet sich dazu die Dampfheizung, deren Rohre ringsherum am Fussboden des Trockenraumes angebracht sind. Für die Ventilation genügen die einfachen Ventilationsröhren nicht; es sind vielmehr eigene, ausserhalb tätige Ventile erforderlich.

Die Luft muss von aussen mittels einer besonderen Zuleitung von einem möglichst staubfreien Ort, durch Leinwand filtriert, eingesogen werden. Der Staub ist ein arger Feind, weil er an den Stellen, wo er sich absetzt, Grübchen bildet, welche dann bei den trockenen Platten als durchsichtige Flecke auftauchen; abgesehen davon gibt der Staub immer durchsichtige Punkte, weil die Lichtwirkung an den betreffenden Stellen verhindert wird. Auch in dem Plattengiessraume muss man mit aller Sorgfalt den Staub fernhalten, indem man den

Fussboden anfeuchtet und die Wände, welche mit Papier beklebt sein sollen, stets rein hält. Der Boden soll, sowohl im Maschinen-, als auch im Trockenraume aus Cement bestehen. Die Vorsichtsmassregeln gegen den Staub können, wie wir nochmals wiederholen, nie zu gross sein.

Die Empfindlichkeit der Emulsion, welche anfangs sehr gering ist, steigt nach und nach mit der Reifung, beim Waschen und beim Trocknen, weshalb die Aufmerksamkeit, hinsichtlich irgend eines gefährlichen Lichtes oder hinsichtlich der verlängerten Wirkung eines nicht aktinischen Lichtes eine sehr grosse sein muss. Man glaubt, dass die Empfindlichkeit der trockenen Emulsion doppelt so gross sei, wie im nassen Zustande. Wie wir jedoch konstatieren konnten, trifft das nicht zu; die Empfindlichkeit der trockenen Schicht ist allerdings höher als die der nassen, jedoch weit weniger als doppelt so gross.

XXV. Kapitel.

Laboratoriumslicht. Verpackung der Platten. Einfluss der Metalle und anderer Substanzen auf die empfindliche Schicht.

Nützlichkeit der farbigen Papierumhüllungen bei der Beleuchtung. — Brauchbare Lichtquellen. — Nachteile des Gaslichtes. — Farbe des in den verschiedenen Räumen zu verwendenden Lichtes. — Verpackung der Platten. — Verschiedene Verpackungsarten. — Farbe und Qualität des für die Verpackung verwendeten Papieres. — Wichtigkeit der Aufbewahrung des Papieres vor dem Gebrauch im Dunkeln. — Einfluss des Papieres auf den Randschleier. — Behandlung des Papieres mit Bichromat. — Indirekte Wirkung der Feuchtigkeit auf die Schicht. — Einfluss der Bromalkalien auf die bessere Erkaltung der Platten. — Einfluss der Metalle und anderer Substanzen auf die Bromsilbergelatineplatten.

Für die Beleuchtung der verschiedenen Räume, wo die Emulsion hergestellt, die Platten präpariert, geschnitten und eingepackt werden, ist es vorzuziehen, Lampen, welche mit farbigen Gläsern oder mit farbigen Papierumhüllungen (in Orange, Gelb, Rot oder Grün) versehen sind, zu benutzen. Durch die Zerstreuung innerhalb der Papierumhüllung wird

das Licht abgeschwächt, und da es durch eine relativ grosse Fläche filtriert wird, so werden dessen aktinische Bestandteile viel vollkommener aufgehalten. Beim Gebrauch der grossen, runden oder eckigen Papierumhüllung hat man in den Räumen mehr zerstreutes Licht und geringere Schleiergefahr.

Was die zu benutzende Lichtquelle anbelangt, so empfehlen wir, abgesehen vom Tageslichte, welches sich wegen seiner Unbeständigkeit für diese Zwecke sehr schlecht eignet, das elektrische Glühlicht als das beste, und in allen bedeutenderen Anstalten wird dasselbe auch fast allein gebraucht.

Das Gaslicht hat vor allem den Nachteil, dass es durch Streichhölzer oder dergl. angezündet werden muss, so dass in diesem Augenblicke weder Emulsion, noch präparierte Platten, auf welche das Licht einwirkt, in dem betreffenden Raume offen stehen dürfen. Man könnte allerdings eine Einrichtung zum Anzünden der Lampen vom benachbarten Raume aus treffen oder die Lampen selbst, längs der Wand, wo sie angebracht sind, mit innerhalb schwarz lackierten Blechröhren in der Länge eines Armes versehen, wo die Streichhölzer angezündet werden könnten. Wenn kein elektrisches Licht zur Verfügung steht, so verdient noch die Petroleum- oder, besser noch, die Oellampe den Vorzug, weil diese auch weniger die Laboratoriumsluft verunreinigen.

Wir erwähnten bereits, dass die Farbe des Lichtes orange, rot oder grün sein kann. Der zur Herstellung der Emulsion dienende Raum kann mit verhältnismässig hellem orangefarbigen Lichte beleuchtet werden, ohne jede Schleiergefahr für die Emulsion. Auf jeden Fall ist es jedoch ratsam, den Emulsionsbehälter sowohl während der Herstellung, als auch während des Waschens, so viel wie möglich zugedeckt zu halten, da beim längeren Einwirken das Licht doch einen schädlichen Einfluss ausüben könnte.

Der Giess- und der Trockenraum, sowie das Lokal, wo die Platten geschnitten und verpackt werden, muss jedenfalls mit rubinroter oder grüner Beleuchtung versehen sein.

Das Auge gewöhnt sich vielleicht eher an das rote, als an das grüne Licht, dieses letztere scheint jedoch weniger die Augen zu ermüden, weshalb in der Lumièreschen Anstalt dieses allein zur Verwendung kommt. Aus den Versuchen Hauptmann Houdailes („Bull. de la Soc. Franç. de Phot.“) geht hervor, dass das dem Auge am hellsten

erscheinende und bei sonst gleicher Helligkeit auf die empfindliche Schicht am wenigsten wirksame Licht das durch Verwendung eines doppelten gelb-grünen Lichtfilters gewonnene ist. Auf jeden Fall muss man sich vergegenwärtigen, dass die Fähigkeit eines solchen gefärbten Schirmes, die aktinischen Strahlen abzuhalten, mit der Qualität des Lichtes, seiner Intensität und der Entfernung von der Lichtquelle variiert. Man kann daher die Wirkung einer Lichtquelle, unter Beibehaltung desselben Schirmes entweder durch Verminderung der Intensität oder durch Vergrösserung der Entfernung von dem Schirme verringern. In letzter Zeit hat man verschiedenartige, aus farbigen Flüssigkeiten oder aus farbigem Papier oder Geweben bestehende Schirme und Filter hergestellt, um eine dem Auge möglichst hell erscheinende und auf die empfindlichen Präparate am wenigsten wirksame Beleuchtung zu erzielen. Gewisse orangegelbe Filter haben sich sehr gut bewährt. Eine Mischung von Anilinfarben, Anaktinokrin genannt, wird zur Herstellung von Papieren oder Geweben benutzt, welche, da sie ein relativ sehr helles und auf die Bromsilbergelatine nicht wirksames Licht liefern, zur Laboratoriumsbeleuchtung sich sehr gut eignen.

Die zur Herstellung des Anaktinokrinpapieres benutzten Farben sind nicht bekannt, jedoch ist es Dr. Castellani gelungen, mit der nachstehenden Lösung ein dem genannten ebenbürtiges Papier herzustellen:

Auramin	5 g,
Alkohol	1000 ccm,
alkoholische Safraninlösung, 0,5 Proz.	100 „

Man taucht in diese Lösung ein starkes Papier von gleichmässiger Textur und lässt es nachher trocknen.

Die mit der Maschine oder mit der Hand geschnittenen Platten müssen nun verpackt werden, um vor der Wirkung des Lichtes, aber auch teilweise vor dem Einflusse der Feuchtigkeit geschützt zu sein. Die Verpackung der Platten ist eine Arbeit von der grössten Bedeutung, da die Verpackung in vielen Fällen die Ursache ist, dass auf den Platten Veränderungen eintreten.

Bei der Verpackung können die Platten derartig übereinander gelegt werden, dass sich je zwei unmittelbar mit den Schichten berühren; auch kann man sie durch Blättchen oder durch Kartonrähmchen voneinander trennen; endlich können sie (wie dies in der Regel geschieht) durch zwei

zusammengefaltete Kartonstreifen, welche zwischen je zwei Platten geschoben werden, voneinander getrennt werden. Wir vermögen nicht zu sagen, welche die bessere Methode zur Konservierung der Platten ist; auf jeden Fall ist die Methode, die Platten mit der Schicht unmittelbar aufeinander zu legen, die einfachste und dürfte auch die Platten gegen Feuchtigkeit am besten schützen; unsere Beobachtungen brachten uns zur Ueberzeugung, dass diese Art der Verpackung für die Schicht nicht schädlich sei, wie einige glauben. In diesem Falle ist es jedoch angebracht, die in einer Schachtel enthaltenen zwölf Platten in Paketen zu vier oder sechs Platten zu teilen, um das Zerbrechen beim Transport zu vermeiden.

Das zum Einwickeln verwendete Papier kann orangerot oder schwarz sein; das letztere ist vorzuziehen. Das zum Verpacken bestimmte Papier muss auf jeden Fall drei bis vier Tage vor dem Gebrauche im Dunkeln aufbewahrt werden. Diese Vorsichtsmassregel ist namentlich zu beachten, wenn das Papier nicht schwarz ist, und ist absolut notwendig, wenn man weisses Papier verwenden will. Das letztere Papier sollte eigentlich nicht benutzt werden; es wird jedoch in einigen Fällen als erste Umhüllung weisses Filtrierpapier gebraucht; wir wissen nicht, aus welchem Grunde.

Der Grund, weshalb das zum Verpacken bestimmte Papier einige Zeit vor dem Gebrauche dunkel aufbewahrt werden soll, liegt in dem Umstande, dass alle Papiere mehr oder weniger die Eigenschaft besitzen, Licht aufzuspeichern; dieses aufgespeicherte Licht wird nun bei dunkler Aufbewahrung nach und nach wieder abgegeben. Diese Eigenschaft des Papieres kann sehr leicht nachgewiesen werden: nimmt man ein Blatt weissen Papiers, welches einige Tage dunkel aufbewahrt wurde, exponiert es unter einem Negativ wenigstens 1 Stunde lang in direktem Sonnenlicht und presst es dann einige Minuten in der Dunkelkammer gegen die empfindliche Schicht einer Platte, so wird man bei der Entwicklung der Platte ein mehr oder weniger deutliches positives Bild erhalten. Nimmt man dagegen an Stelle der Platte ein Stück Auskopierpapier (Albumin- oder Aristopapier), so bekommt man nach einigen Stunden ein schwaches direktes Bild.

Ein absolut schwarzes Papier würde natürlich kein Licht aufspeichern; da aber ein solches Papier nicht existiert, so empfiehlt es sich, auch das schwarze Papier einige Zeit vor

dem Gebrauche dunkel aufzubewahren. Das zum Verpacken verwendete Papier kann auf die empfindliche Schicht der Platte schädlich wirken. Wenn die Platten, mit der Schicht zusammengelegt, verpackt sind, macht sich dieser nachteilige Einfluss weniger bemerkbar. Es ist jedoch ratsam, sich über die gute Qualität des Papieres stets dadurch zu überzeugen, dass man einige Stücke davon mehrere Tage gegen eine empfindliche Schicht im Dunkeln gepresst liegen lässt; zeigt sich dann bei der Entwicklung einer solchen Platte an den Berührungsstellen des Papieres kein Schleier und zeigt eine zweite ebenso behandelte, jedoch vor der Entwicklung kurz belichtete Platte eine gleichmässig entwickelte Schicht, so kann man überzeugt sein, dass in der Textur des Papieres keine schleierbildenden oder sonst auf die Empfindlichkeit nachteilig wirkenden Substanzen enthalten sind.

Wie wir durch viele Versuche feststellen konnten, rühren der Randschleier und andere, an den Rändern vorkommende Fehler sehr oft von der schlechten Qualität des Einwickelpapieres her. Am besten halten sich die Platten in einem nach Colson mit dreiprozentiger Kaliumbichromatlösung behandelten Papiere. Diese Methode ist sehr wirksam, aber sie ist, je nach der Belichtung des von Colson empfohlenen Papieres, vollkommen überflüssig.

Auf jeden Fall sind bei der Verpackung die bedruckten oder beschriebenen Papiere auszuschliessen, weil die Schicht an den der Schrift entsprechenden Stellen ihre Empfindlichkeit verlieren würde. Vielfach werden mit Paraffin getränkte Papiere vorgezogen, welche jedoch, wenn die Platten nicht in überaus feuchten Räumen aufbewahrt werden sollen, überflüssig sind.

Die in Papier eingewickelten Platten kommen dann in vollkommen lichtdichte Pappschachteln. Die gut hergestellten und verpackten Platten halten sich an trockenen Orten sehr lange unverändert. Die Feuchtigkeit scheint mehr auf die Gelatine als direkt auf das Bromsilber zu wirken; diese (die Gelatine) verändert, wenn auch nur in schwachem Grade zersetzt, das Bromsilber, und die Schicht beginnt zu schleiern. Je höher die Empfindlichkeit der Platten, desto geringer ist ihre Haltbarkeit in Bezug auf den Schleier. Die warme Temperatur trägt auch zur Schleierbildung bei, und dies ist einer der Gründe, weshalb die Erhaltung von guten Negativen in warmen Gegenden sehr schwierig ist.

Durch einen sehr kleinen Zusatz von Bromkalium oder besser von Bromammonium (0,1 bis 0,2 g pro Liter Emulsion) vor dem Giessen der Platten wird die Haltbarkeit derselben wesentlich erhöht, während die Empfindlichkeit kaum darunter leidet. Der gute Einfluss dieses Zusatzes wurde von uns mit Sicherheit festgestellt. Die Platten geben nach einigen Wochen bessere Resultate als gleich nach deren Herstellung: Die Empfindlichkeit ist eine etwas grössere, sie liefern brillantere Bilder und die Gelatineschicht erscheint widerstandsfähiger und neigt weniger zum Ablösen von der Platte.

Damit die mit der Herstellung von Platten Beschäftigten den Einfluss aller vor oder nach dem Trocknen nachteilig auf die Platten wirkenden Substanzen mit peinlicher Sorgfalt zu vermeiden vermögen, möchten wir schon an dieser Stelle auf die Versuche zweier Gelehrter, Colson und Russel, aufmerksam machen, durch welche diese den grossen Einfluss der Metalle und anderer Substanzen auf die empfindliche Schicht nachgewiesen haben.

Colson hat in der Tat nachgewiesen, dass ein Stück poliertes und blankes Zink in Berührung mit der empfindlichen Schicht oder auch von derselben durch einen Karton getrennt, in wenigen Stunden einen latenten Eindruck erzeugt, welcher mit Hilfe des Entwicklers hervorgerufen werden kann. An den Stellen, wo sich die Wirkung des Zinkes bemerkbar macht, entsteht bei der Entwicklung eine mehr oder weniger bedeutende Schwärzung. Colson schreibt die Veränderung der Schicht den Zinkdämpfen zu, was jedoch gänzlich ausgeschlossen sein dürfte. Andere haben in neuerer Zeit diese Erscheinung dem durch die Wirkung der Feuchtigkeit auf das Zink sich entwickelnden Wasserstoff zugeschrieben.

Dr. Bettini kam jedoch auf Grund von Untersuchungen, welche zutreffend zu sein scheinen, zu dem Schluss, dass diese Wirkung dem Ozon oder dem Wasserstoffsuperoxyd zukommt, welche während der langsamen Oxydation des Zinkes entstehen, und welche, nach Bettini, einen bedeutenden Einfluss auf die Bromsilbergelatineplatten haben.

Das Kadmium und das Magnesium zeigen eine dem Zink analoge Wirkung. Russel, ein angesehener englischer Photochemiker, hat die Wirkung anderer Substanzen studiert.

Er fand, dass unter den Metallen nicht allein das Zink, das Magnesium und das Kadmium, sondern auch das Nickel, das Quecksilber, das Blei, das Wismut, das Zinn, das

Antimon u. s. w. auf die Platte wirken. Das Eisen, das Gold und das Platin haben keine, das Kupfer nur schwache Wirkung. Russel konstatierte, dass die Wirkung dieser Metalle von Luft und Feuchtigkeit unabhängig ist.

Es gibt ausserdem viele nichtmetallische Körper, welche die Platte beeinflussen können. Ein glatt geschnittener Baumzweig beeinflusst die Platte, wenn die Schnittfläche mit derselben in Berührung kommt, wobei die Ringe sich durch Schwärzung bemerkbar machen.

Auch das Bambusrohr, das Stroh, das Heu, die Holzkohle üben eine Wirkung aus. Die Druckerschwärze ist oftmals wirksam und oftmals nicht. Deshalb kann zuweilen ein bedrucktes Papier auf der Platte einen latenten (und entwickelbaren) Eindruck des Gedruckten hinterlassen, zuweilen aber auch nicht. Der Koks und der Zucker haben keine Wirkung. Eine geringe Wirkung besitzt auch der Methylalkohol und das Terpentinöl; der Alkohol, der Aether, das Benzin, das Leinöl, der Teer sind dagegen wirkungslos.

Becquerel hat gezeigt, dass die Uranverbindungen (Oxyd, Nitrat, Chlorid) in verschlossenen Gläsern aufbewahrt und auf die Platten gebracht, eine durch die Entwicklung sichtbar zu machende latente Wirkung erzeugen. Die Wirkung bleibt dieselbe, ob die, diese Verbindungen enthaltenden Gläser vorher dem Lichte ausgesetzt oder lange Zeit im Dunkeln aufbewahrt wurden; es handelt sich also um eine eigentümliche, sehr interessante Wirkung, für welche noch keine sichere Erklärung gefunden ist.

Eine den Uranverbindungen analoge, jedoch viel stärkere Wirkung haben das Polonium und vor allem das Radium, zwei neue, durch Curie in neuester Zeit entdeckte und studierte Elemente. Ueber diesen Gegenstand siehe Näheres in einem der nächsten Kapitel.

Der Kopallack übt sowohl auf die nassen, als auf die trockenen Platten eine sehr energische Wirkung aus; in den Platten geht in kürzester Zeit eine unsichtbare Veränderung vor, welche sich durch einen mehr oder minder bedeutenden Schleier kundgibt. Die Gegenwart einer nur kleinen Menge Kopallack in einem Lokale genügt schon, dadurch sämtliche etwa vorhandenen unverpackten Platten zu verderben.

Ausser den Substanzen, welche eine entwicklungsfähige latente Wirkung ausüben, gibt es auch solche, welche in

entgegengesetzter Richtung wirken, d. h. die Platte verliert an den betreffenden Stellen an Empfindlichkeit. Zu diesen gehört, wie Colson nachgewiesen hat, die Schreibtinte. Diese Wirkung der trockenen Schreibtinte (aus gerbsaurem und gallussaurem Eisen bestehend) kann zum direkten Kopieren von Manuskripten, ohne Hilfe von Apparaten, benutzt werden. Es genügt zu diesem Zwecke, das Schriftstück einige Stunden gegen eine Platte zu pressen, um nach momentaner Exposition am Tageslicht und Entwicklung der Platte eine Reproduktion der Schrift zu erhalten.

In Anbetracht des enormen Einflusses einiger Körper auf die Bromsilbergelatineplatten ist es von der grössten Wichtigkeit, dass man alle irgendwelchen Einfluss ausübenden Substanzen strengstens aus dem Trockenraume fern hält. Besondere Vorsicht ist bei der Wahl der zum Lackieren der Gerätschaften und der Wände bestimmten Firnisse geboten, da viele derselben eine schädliche Wirkung ausüben.

XXVI. Kapitel.

Bestimmungen der Empfindlichkeit und der Tonabstufungen der Platten. Bromsilbergelatinefilms.

Sensitometer Warnerke. — Dessen Konstruktion und Gebrauchsart. — Mit dem Sensitometer gemessene und wirkliche Empfindlichkeit. — Konstruktion eines einfachen Apparates für die Sensitometrie. — Tonabstufung (Gradation) der auf den Platten erhaltenen Bilder. — Wichtigkeit einer guten Tonabstufung. — Sensitometer Scheiner. — Sensitometer Chapman Jones.

Die empfindliche Schicht der Bromsilbergelatineplatten, muss, abgesehen von der Abwesenheit jedes anderen Fehlers, um den allgemeinen Anforderungen zu entsprechen, zwei Eigenschaften besitzen: grosse Empfindlichkeit und die Fähigkeit, alle Tonabstufungen und Schattierungen eines Objektes vollkommen wiederzugeben.

Von den gewöhnlichen Platten kann man keine richtige Wiedergabe der einzelnen Farbenwerte farbiger Objekte er-

warten; orthochromatische Aufnahmen, d. h. solche mit richtiger Wiedergabe der Farbenwerte, wie sie dem Auge erscheinen, kann man nur mit besonders hierzu hergestellten Platten (orthochromatischen Platten), über welche wir im Verfolg sprechen werden, erhalten. Die Empfindlichkeit der Platten wurde in früheren Zeiten und vielfach auch heute noch mit dem Warnerkeschen Apparate gemessen und in Warnerke-Graden ausgedrückt.

Der Warnerkesche Empfindlichkeitsmesser (Sensitometer) ist, wie folgt, konstruiert: Man klebt auf eine Glasplatte mit Albumin 25 Papierstreifchen von 0,03 mm Dicke derartig übereinander, dass das nächstfolgende ein Stückchen von dem zunächst unter ihm liegenden freilässt. Auf diese Weise entsteht eine Skala, in welcher die Transparenz proportional der Anzahl der Papierlagen abnimmt, so dass die erste die durchsichtigste, die 25. die dichteste ist. Von dieser Skala macht man mittels einer leichtflüssigen (Spenceschen) Metalllegierung einen Abguss.

In die so erhaltene Form wird Gelatinelösung gegossen, welche mit einer bestimmten Quantität und Qualität von Farbe schwarz gefärbt ist. Auf diese Gelatine legt man eine Glasplatte und entfernt (nach dem Erstarren der Gelatine) dieselbe mit der Gelatine von der Form und lässt trocknen. (Um das Ankleben der Gelatinelösung an der Metallform zu verhindern, dürfte es ratsam sein, die Form vorher mit etwas Vaseline oder sonstigem Fett einzureiben.)

Diese, auf der Glasplatte befindliche Skala wird nun entsprechend ihrer Dichtigkeitsabstufungen von 1 bis 25 mit Nummern versehen, welche man, um sie undurchsichtig zu machen, mit Bronzepulver einpinselt.

Die Platte wird in einen entsprechenden Rahmen gefasst, in welchem gegenüber der numerierten Skala eine phosphorescierende Oberfläche sich befindet, d. h. eine Oberfläche, welche im stande ist, Licht aufzuspeichern und in der Dunkelheit langsam und sichtbar wieder abzugeben. Die im allgemeinen gebrauchten phosphorescierenden Substanzen sind das Schwefelcalcium, das Schwefelstrontium, das Schwefelbaryum und das Schwefelzink, welche in besonderer Weise hergestellt werden; sie werden dann mit irgend einer verdickenden Lösung gemischt; durch Auftragen dieser Lösung auf irgend eine Oberfläche wird dieselbe phosphorescierend gemacht. Nachdem die zu prüfende empfindliche Platte in den Rahmen

gelegt und vollkommen (lichtdicht) eingeschlossen ist, brennt man so nahe wie möglich an der phosphorescierenden Fläche 2,5 cm Magnesiumband ab. Dann schliesst man auch den, die phosphorescierende Oberfläche tragenden Deckel, so dass diese fast in Berührung mit der numerierten Skala kommt. Nach einer Minute zieht man einen Schieber, welcher die phosphorescierende Fläche von der, hinter der Skala liegenden empfindlichen Schicht trennt, heraus und lässt 30 Sekunden wirken. Die Platte wird nun entwickelt; die höchste Zahl, welche beim Entwickeln deutlich erscheint, gibt den Empfindlichkeitsgrad der Platte an. Die Nummern erscheinen weiss auf dunklem Untergrund.

Damit die Empfindlichkeitsgrade vollkommen vergleichbar sind (mit anderen), muss die Messung stets mit den gleichen Apparaten und nach demselben Verfahren vorgenommen werden. Die Firma Marion & Co. in London (Soho Square) liefert genau konstruierte Empfindlichkeitsmesser nach Warnerke.

Es ist hierbei aber zu berücksichtigen, dass die mit dem Sensitometer gemessene Empfindlichkeit oft nicht mit der wirklichen zusammenstimmt. Bei dem Sensitometer wird das intensive weisse Licht durch die verschieden dichten Skalenstufen in grösserem oder geringerem Grade geschwächt; in der Praxis handelt es sich dagegen im allgemeinen nicht um das durchfallende, sondern um reflektiertes Licht, dessen photographische Wirkung, je nach der Stellung der reflektierenden Fläche zur Lichtquelle (in vollem Lichte, im Halbschatten oder im Schatten), je nach der Farbe der reflektierenden Oberfläche und nach der Farbe des Lichtes selbst, verschieden ist. Ausserdem ist es auch unbekannt, wie sich die Wirkung der phosphorescierenden Fläche, sowohl in verschiedenen Apparaten, als auch in ein- und demselben, bei der Aufbewahrung (mit der Zeit) ändern kann.

Aus diesen Gründen kann man den Warnerkeschen Sensitometergraden keinen sehr hohen Wert beilegen; dieser Apparat kann besonders für die Plattenfabrikanten nützlich sein, weil derselbe eine rasche Messung der Plattenempfindlichkeit zulässt; heute kennt man Platten mit über 25 Grad W. Im allgemeinen liegt jedoch die Empfindlichkeit der extraempfindlichen Platten zwischen 24 und 25 Grad.

An Stelle des Warnerke-Sensitometers hat man andere einfachere Apparate zur Messung der Plattenempfindlichkeit, von denen der folgende von jedem selbst hergestellt werden

kann. Auf die eine Seite einer Glasplatte klebt man einen Papierstreifen, welcher eine fortlaufende Reihe von 25 bis 30 Nummern trägt; auf die andere Seite der Platte werden transparente Papierblättchen derartig übereinander aufgeklebt, dass jede auf dem Streifen angegebene Nummer von einer dieser Nummer entsprechenden Anzahl Papierblättchen bedeckt ist.

Auf diese Weise erhält man eine allmählich dichter werdende Skala; stellt man nun hinter derselben eine Kerze auf, so dass die Flamme derselben stets an derselben Stelle bleibt, und photographiert man die Skala von der entgegengesetzten Seite immer mit ein und demselben Apparate und aus der gleichen Entfernung, so kann man nach der bei der Entwicklung hervortretenden höchsten Nummer sich ein ziemlich annäherndes Urteil über die Empfindlichkeit der Platte bilden. Anstatt der Kerze kann man eine Lampe, und zwar die von Abney empfohlene und vom Pariser Kongress 1889 als Messeinheit für die Lichtintensität gewählte Amylacetatlampe oder die von Prof. Dr. Eder empfohlene Benzinlampe benutzen.

Ausser der Empfindlichkeit kommt bei einer Platte auch die Intensitätsabstufung des auf derselben erhaltenen Bildes in Betracht. Die Bromsilbergelatineschicht soll nicht allein sehr empfindlich sein, sondern Bilder von gleicher Abstimmung in den Schatten und in den Lichtern liefern, wie solche in der Natur beobachtet werden. Mit den Sensitometern kann man im allgemeinen feststellen, ob eine Platte richtig abgestimmte oder zu kontrastreiche oder kraftlose Bilder zu liefern im stande ist. Wenn eine Platte, in Bezug auf Abstimmung, als tadellos angesehen werden soll, so muss man beim Sensitometerbilde eine vollkommen gleichmässige Dichte in den Hintergründen, auf denen die Nummern erscheinen, beobachten können.

Bei Landschaftsaufnahmen ist eine gewisse Härte des Bildes im allgemeinen kein Nachteil, während bei Porträtaufnahmen dies nicht statthaft ist. Eine gute Porträtplatte muss sehr empfindlich sein und die Schattenabstufungen mit genügender Genauigkeit wiedergeben. Eine Platte, welche eine beträchtliche Abstufung des Helldunkels erzeugt, verleiht auch dem Porträt die für den Effekt so notwendige Modellierung und Relief. Es sind dies zwei Bedingungen, welche man nur nach wiederholten Erfahrungen und durch

rationelle Modifikationen bei der Emulsionsherstellung zu erfüllen im stande ist.

Zahlreiche Fabrikanten von Bromsilbergelatine-Platten und -Films drücken heute die Empfindlichkeit in Graden nach Scheiner aus. Das ursprüngliche Scheinersche Sensitometer wurde später von Prof. Dr. Eder, welcher bei dem Pariser Kongress 1900 einen sehr interessanten Bericht hierüber erstattete, modifiziert (siehe auch „Photogr. Koresp." 1900). Das Scheinersche Sensitometer besteht in der Hauptsache aus einer drehbaren Scheibe, welche mit einer, von der Peripherie gegen den Mittelpunkt zu sich erweiternden Oeffnung versehen ist. An der einen Seite dieser Scheibe befindet sich die konstante Lichtquelle (besondere Benzinlampe mit berechneter Lichtintensität), an der anderen ein senkrecht gestellter, mit einer Reihe von Abteilungen und transparenten Nummern versehener besonderer Rahmen, in welchen man die Platte legt. Dreht man nun die Scheibe, so lässt die Oeffnung das Licht in verschiedenem Masse durch; das meiste Licht empfängt die Platte an den dem Mittelpunkt am nächsten liegenden Teilen, wo auch die Skala und die Nummern am kräftigsten erscheinen. Die höchste auf der entwickelten Platte lesbare Nummer zeigt den Empfindlichkeitsgrad an. Der Apparat ist nach den Angaben Prof. Dr. Eders vom Mechaniker Töpfer in Potsdam konstruiert.

Der Vorteil dieses Apparates vor anderen Sensitometern besteht darin, dass das Licht direkt wirkt, so dass der dadurch gewonnene Empfindlichkeitsgrad der wirklichen Plattenempfindlichkeit in der Praxis viel mehr entspricht.

Sehr nützlich erscheint für die Praxis das von Chapman Jones erdachte und von Sanger Shepherd[1]) konstruierte, sehr preiswürdige und leicht handliche Sensitometer. Das Instrument bietet auch den Vorteil, dass es die Fähigkeit der Platten, die verschiedenen Farben wiederzugeben, angibt. In einer numerierten Tafel von allmählich zunehmender Undurchsichtigkeit, mit welcher man die allgemeine Empfindlichkeit messen kann, sind kleine Quadrate aus Gelatinehäuten von verschiedener Farbe enthalten, von welchen einige bestimmten Regionen des Spektrums entsprechen.

Ferner ist in dieser Tafel ein Negativ in Strich- und ein anderes in Halbtonmanier befestigt, welche einesteils

---

1) 5 Grays Inn Passage, Red Lion Street, Holborn, London W.

die Kraft, andernteils die Abstufung der, auf den zu untersuchenden Platten tatsächlich zu erlangenden Bilder zeigen sollen.

Als Lichtquelle zur Bestimmung der allgemeinen Empfindlichkeit benutzt man eine Kerze oder eine Normallampe. Für die Bestimmung der Farbenempfindlichkeit ist es jedoch empfehlenswerter, das Tageslicht zu benutzen.

XXVII. Kapitel.

Bromsilbergelatine-Films und Negativpapiere.

Celluloïdfilms. — Herstellungsverfahren und Gebrauchsanweisung. — Vorteile und Nachteile. — Films mit provisorischer Papierunterlage. — Negativpapier.

Der Gebrauch von Films als Ersatz für Platten ist heute sehr ausgedehnt. Diese bieten den wesentlichen Vorteil, dass sie viel leichter sind, weniger Platz erfordern als Glasplatten, das Kopieren der positiven Bilder von beiden Seiten gestatten und lichthoffreie Bilder liefern.

Im allgemeinen bestehen die Films aus durchsichtigem oder mattem Celluloïd, auf welches die lichtempfindlichen Materialien aufgetragen sind. Man hat zweierlei Sorten von Films: die Planfilms, bei denen das Celluloïdblatt ziemlich dick ist, so dass sie in den kleinen sogen. Planfilmkassetten der Momentapparate eingeführt werden können; die Rollfilms, welche aus sehr dünnem, auf eine Spule aufgerolltem Celluloïd bestehen. Beim Gebrauche werden dieselben von der ersten Spule auf die zweite abgewickelt, wobei sie über die Bildebene gezogen werden. Diese letzteren sind zweifelsohne die bequemsten und praktischsten und, wenn es gelingen sollte, das Celluloïd durch eine andere, ebenso durchsichtige und widerstandsfähige, aber von den Nachteilen des Celluloïds freie Substanz zu ersetzen, so würde dies unbedingt von grossem Vorteil sein.

Eine ideale Unterlage für die Bromsilbergelatineschicht müsste folgende Eigenschaften besitzen: Biegsamkeit des Papieres, Durchsichtigkeit des Glases, Undurchdringlichkeit und Widerstandsfähigkeit des Celluloïds, vollkommene Unwirksamkeit auf die Bromsilbergelatineschicht, geringerer Preis gegenüber demjenigen des Celluloïds. Man ist mit dem Suchen nach einem derartigen Stoffe schon lange beschäftigt; es ist jedoch nicht vorauszusehen, ob und wann dies Problem gelöst werden wird.

Vorläufig leisten in besonderen Fällen die Celluloïdfilms vortreffliche Dienste. In Anbetracht des hohen Celluloïdpreises und des Umstandes, dass die empfindliche Schicht durch die nachteilige Wirkung des Celluloïds gewöhnlich nach nicht ganz einem Jahre unbrauchbar wird, werden die Celluloïdfilms nur eine beschränkte Verwendung haben. Ein weiterer, nicht zu unterschätzender Nachteil des Celluloïds ist das Aufrollen der Films in den Bädern.

Das Celluloïd besteht aus einer Mischung von Schiessbaumwolle und Kampfer und wird durch Erhitzen dieser beiden Substanzen in verschlossenen Gefässen erhalten. Es stellt in warmem Zustande eine plastische Substanz vor, welche nach Belieben geformt und zu Blättern verarbeitet werden kann. Es ist in allen Lösungsmitteln der Schiessbaumwolle löslich, riecht stark nach Kampfer und brennt äusserst leicht. Es kann in der Masse sowohl gleichmässig, als auch geadert gefärbt werden, wodurch verschiedene Körper, wie Elfenbein, Schildpatt u. s. w., nachgeahmt werden können.

Zum Giessen der Celluloïdfilms mit der Emulsion verfährt man folgendermassen: Die Planfilms werden nach Auftragung der Vorpräparation auf Glasplatten aufgeklebt, und geschieht dann das Giessen in ähnlicher Weise wie bei den Platten. Die Planfilms kleben jedoch sehr schlecht an den Glasplatten, weil es schwer ist, dieselben in ebener Lage zu erhalten; das diesbezügliche Verfahren der grossen Anstalten aber ist uns nicht bekannt. Wir haben zu diesem Zweck eine Lösung von Schiessbaumwolle in Amylacetat (3 Proz.) und auch eine Lösung von Traubenzucker versucht; letzteres muss jedoch nach dem Emulsionieren entfernt werden, was sehr unangenehm ist.

Die Rollfilms werden mit ähnlichen Maschinen präpariert, wie solche für die Emulsionspapiere in Gebrauch sind. Der

grösste Uebelstand der Celluloïdfilms ist deren geringe Haltbarkeit. Die Ursache der Veränderung ist nicht sicher bekannt, wahrscheinlich liegt dieselbe aber an dem, in dem Celluloïd enthaltenen Kampfer. Auf jeden Fall ist es ratsamer, weniger empfindliche Emulsionen bei den Films zu gebrauchen, da die hochempfindlichen auch schneller verderben. Vorzügliche und verhältnismässig gut haltbare Films werden von der Berliner Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation hergestellt. Was die Behandlung der Films im allgemeinen betrifft, so weicht dieselbe von derjenigen der Platten in nichts ab. Die für Platten empfohlenen Entwickler- und Fixierlösungen eignen sich auch für die Films. Bei der nicht selten auftretenden Neigung zu Schleierbildung bedient man sich des Bromkaliums. Für die Entwicklung von Rollfilms empfiehlt sich der Gebrauch von besonderen langen Entwicklerschalen, welche die Entwicklung mehrerer Bilder zugleich zulassen; die Films werden, um sie flach zu erhalten, mittels Reissstiften an die am Boden der Schale angebrachten, mit Paraffin (in Terpentinöl gelöst) getränkten Holzleisten fest und glatt gespannt. Auch kann man sich eines besonderen, muldenförmigen Gefässes bedienen, in dessen unterem Teile ein beweglicher (runder) Gegenstand (Walze) angebracht ist. Von diesem wird die Bildhaut unter der Oberfläche des Bades gehalten und mit zwei Händen in dem Bade hin- und hergezogen (Entwicklungsschalen für Films).

Die Planfilms neigen nach dem Trocknen stark zum Aufrollen. Dies kann durch Einreiben mit ein wenig Glyzerin beseitigt werden. Alle bei den Platten geltenden Verstärkungs- und Abschwächungs-Behandlungen gelten auch für die Films. Die Films dürfen jedoch nicht mit alkoholischen Flüssigkeiten gefirnisst werden, da solche das Celluloïd angreifen. Hierzu eignet sich eine Dammar- oder Guttaperchalösung in Benzin.

Eine bedeutende sozusagen mechanische Verbesserung sind die von der Leipziger Buchbinderei-Aktiengesellschaft erdachten und patentierten Vidilfilms. Bei diesem System sind die einzelnen in der Bildgrösse zugeschnittenen Films auf einen langen Papierstreifen derart montiert, dass zwischen je zwei Films ein als Mattscheibe dienendes durchsichtiges Papier frei bleibt.

* * *

Man hat versucht, bei den Films das Celluloïd durch Papier zu ersetzen, und in der Tat wurden auch solche aus besonderem emulsionierten Papier bestehende Filmrollen in den Handel gebracht; die damit erzielten Resultate waren jedoch so ungünstig, dass man von einer weiteren Fabrikation abgesehen hat.

Zur Beseitigung dieser Uebelstände wurde von einigen Fabrikanten versucht, das Papier bloss als provisorischen Träger zu benutzen und die Bildschicht nach Fertigstellung des Bildes davon abzutrennen und auf einen Planfilm als definitive Unterlage zu übertragen. Diese sind die von einer Berliner Gesellschaft im Jahre 1898 in den Handel gebrachten sogen. Seccofilms.

Bequemer als die Seccofilms sind die im Jahre 1899 in den Handel gebrachten Kardinalfilms. Diese bestehen aus einem dicken lackierten Papier und tragen eine verhältnismässig dicke, vermutlich aus unlöslich gemachter Gelatine bestehende Schicht; auf dieser befindet sich die empfindliche Emulsionsschicht. Die Aufnahme wird bei diesen Films wie üblich gemacht, und die Bilder werden entwickelt, fixiert und gewaschen. Darauf wird der Film von dem Papier abgezogen; zu diesem Zweck wird der Film in folgender Lösung gebadet:

Alkohol (45—50 proz.)	100 ccm,
Glyzerin	3 „
Formalin	2,5 ccm.

Nach einigen Minuten trennt sich der Film ohne grosse Schwierigkeit vom Papier. Der Film wird nun auf eine mit Talk abgeriebene Glasplatte zum Trocknen gelegt, worauf derselbe abgetrennt und ohne weiteres benutzt und aufgehoben werden kann. Die damit gewonnenen Negative sind gut; sie können von beiden Seiten gedruckt werden und sind stets lichthoffrei. Sie sind ausserdem billiger als die Platten.

Wir haben diese Films wiederholt versucht, und haben gefunden, dass die empfindliche Schicht, vielleicht wegen der, aus unlöslich gemachter Gelatine bestehenden Zwischenschicht, im allgemeinen nicht fehlerlos ist. Ferner bietet bei den gewöhnlichen Kameras der Gebrauch derselben keinen genügend bequemen Ersatz für die Platten. Auch die Verstärkung und Abschwächung dieser Films führt nicht selten zu Misserfolgen. Aus diesen Gründen scheinen diese Films

auch keine grosse Ausbreitung und nicht viel Erwähnung gefunden zu haben.

In letzter Zeit hat man wieder die Fabrikation von Negativpapieren aufgenommen, von denen einige recht gute Resultate liefern, wie z. B. das Negapapier der Neuen Photographischen Gesellschaft in Berlin und das Negativpapier von G. Schaeuffelen in Heilbronn a. Neckar. Das als Unterlage dienende, mit sehr geringem und gleichmässigem Korn versehene Papier wird von der Firma Steinbach & Co. in Malmedy fabriziert. Mit diesem Papier erhält man, ohne die Durchsichtigkeit desselben durch Einreiben mit Fett erhöhen zu müssen, genügend durchsichtige Negative, welche gute Drucke in fast derselben Zeit wie bei Anwendung von Glasnegativen liefern. Das allerdings noch bemerkbare geringe Korn wirkt bei Landschaftsbildern nicht störend.

Sowohl die Films, als auch die Negativpapiere haben den Vorteil, dass sie lichthoffreie Bilder liefern; der Papieruntergrund hat noch den im nächsten Kapitel zur Erläuterung kommenden weiteren Vorteil kräftigerer Wirkung des Lichtes, weil vermöge der vom Papier bewirkten Reflexion auch ein Teil des (bei Glasplatten) die Schicht durchdringenden Lichtes zur Bilderzeugung dient.

Bevor wir die Erläuterungen über die Films beschliessen, mag noch erwähnt sein, dass die Kodak-Gesellschaft seit dem Jahre 1903 einen speziellen Typus von Films in den Handel gebracht hat, welche den grossen Vorzug besitzen, dass sie sich in den Bädern nicht aufrollen. Bei diesen Films ist die Rückseite mit einfacher Gelatinelösung überzogen, so dass der zwischen zwei Gelatineschichten (Emulsions- und einfache Gelatineschicht) liegende Celluloïdstreifen eben bleibt. Mit diesen Films muss man allerdings etwas vorsichtig umgehen, um die Rückseite nicht zu beschädigen; sie sind jedoch viel bequemer im Entwickeln, Verstärken, Abschwächen u. s. w.

XXVIII. Kapitel.

Exposition und Aufnahme.

Theoretisch vollkommenes Bild. — Gründe für eine gewisse Genauigkeit bei der Aufnahmezeit. — Verschiedene Dichtigkeitsgrade des Silberniederschlages bei verlängerter Aufnahme. — Aufnahme einer Skala in Hell-Dunkel und Betrachtungen über die Modulationsfähigkeit einer gegebenen Platte. — Aeussere Einflüsse auf die Tonabstufungen: Farben der Gegenstände, Wirksamkeit des Lichtes, Beschaffenheit des Entwicklers. — Polarisation. — Ihre Wirkungen und wahrscheinliche Ursachen. — Lichthöfe und lichthofverhindernde Substanzen. — Lichthoffreie Platten. — Verfahren zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Platten bei den Aufnahmen.

Wir haben in Kapitel XI das Thema über das latente Bild, d. h. über dasjenige Bild, welches durch kurze Exposition der Platte im photographischen Apparate entsteht, ausführlich behandelt. Es ist hier nicht unsere Aufgabe, die Regeln anzugeben, welche man bei der photographischen Aufnahme irgend eines Objektes zu befolgen hat; dies gehört in das Gebiet der photographischen Praxis und der photographischen Kunst. Wir werden uns hier nur mit einigen Erscheinungen befassen und Tatsachen besprechen, welche mit der Exposition oder Aufnahmen auf Bromsilberplatten in Zusammenhang stehen. Auf einer Bromsilbergelatineplatte erhält man theoretisch das vollkommenste Bild, wenn man der Platte eine für jeden einzelnen Fall genau bestimmte und konstante Exposition gibt, und wenn alle übrigen, dieselbe beeinflussenden Bedingungen, wie: Lichtintensität, Objektiv und Objektivöffnung, Empfindlichkeit der Platte und die Art des Entwicklers, konstant sind.

In der Praxis hat man indessen einen gewissen Spielraum in der Aufnahmezeit, welcher, ohne sehr gross zu sein, doch genügend ist, dass kleine Irrtümer hinsichtlich der Abschätzung der verschiedenen Umstände, welche auf die Aufnahmezeit Einfluss haben, tatsächlich von keiner Bedeutung sind. Dieser Spielraum in der Aufnahmezeit variiert bedeutend mit der Zusammensetzung der benutzten Entwickler, so dass man in allen Fällen von zweifelhaft richtiger Aufnahmezeit am besten solche Entwickler benutzt, welche, unter den in folgendem zu erwähnenden Gesichtspunkten den grössten Spielraum in dieser Beziehung zulassen.

Unter den physikalisch-chemischen Gründen, welche, um tadellose Bilder zu erhalten, eine gewisse Genauigkeit

der Expositionszeit nötig machen, sind folgende zu nennen: Vor allem ist es das Verhältnis zwischen der Bildwirkung und der diese Wirkung hervorbringenden Lichtmenge. Deckt man z. B. eine Bromsilbergelatine-Platte mit einem schwarzen Papier zu, welches ein kreisrundes Loch enthält, so wird man leicht begreifen, dass die Intensität der kleinen schwarzen Scheibe, oder besser gesagt, die Dichtigkeit des bei der Entwicklung entstehenden Silberniederschlages mit der Dauer der Exposition bis zu einer gewissen Grenze zunimmt. Diese Grenze entspricht dem Augenblick, in welchem sich die Entwicklung auf die ganze Tiefe der Schicht erstreckt. Wird nun die Expositionszeit über diese Grenzen hinaus verlängert, so bemerkt man nicht, dass die Dichtigkeit des Silberniederschlages konstant bleibt, sondern dass statt dessen diese allmählich abnimmt. Dies bezeichnet man mit dem Ausdruck Ueberexposition. Da infolgedessen das Bild kraftlos wird und seine Tonabstufungen verliert, so sieht man daran, welche unangenehmen Folgen die Ueberexposition mit sich bringt.

Betrachten wir nun einmal anstatt der Expositionszeit die Art der Beleuchtung der Platte in der Kamera. Diese hängt, abgesehen von der Expositionszeit, auch von anderen Umständen ab, welche auf den Charakter des latenten Lichteindruckes von Einfluss sind, nämlich von der Lichtstärke, von der brauchbaren Oeffnung des Objektives und von der Intensität des wirkenden Lichtes ab. Stellt man sich den zu photographierenden Gegenstand als eine Skala von Hell-Dunkel aus n Abstufungen von Weiss bis Schwarz vor, so ist, damit die Tonabstufung $n - l$, welche dem Schwarz am nächsten liegt, den denkbar kleinsten, kaum bemerkbaren Eindruck auf der neutralen Platte zeigen kann, eine Beleuchtung (Lichtwirkung) derselben nötig, welche man mit I bezeichnet. Diese Beleuchtung (Lichtwirkung) ist die kleinste, welche die Platte erhalten darf; ist sie geringer, so erhält man kein vollkommenes Bild des Gegenstandes, das Negativ wird daher mangelhaft sein.

Bei der idealen Bromsilbergelatineplatte, d. h. bei einer solchen, die die Tonabstufungen mit vollkommener Genauigkeit wiedergibt, müsste bei der Belichtung I den weichen Teilen des Gegenstandes die höchste mit der gegebenen Emulsion und mit dem bestimmten Entwickler erreichbare Dichtigkeit des Silberniederschlages entsprechen. In der Praxis wird sich

jedoch im allgemeinen zeigen, dass die den Weissen (Lichtern) entsprechende Intensität geringer ist als diejenige, die man mit der betreffenden Platte erzielen kann, was aus zwei Gründen möglich ist: Entweder sind die Lichter bei der Belichtung I unterbelichtet oder sie sind überexponiert. Im ersten Falle ist in dem Bilde zwar nicht die notwendige Intensität der Lichter vorhanden, aber die Tonabstufungen sind richtig, und eine Verstärkung wird ausreichen, um das Bild durch Vergrösserung der Kontraste zwischen Weiss und Schwarz zu verbessern. Im zweiten Falle, d. h. wenn die Lichter überexponiert sind, wird die grösste Dichtigkeit des Silberniederschlages anstatt in den Lichtern in einer der Tonabstufungen von grauweisser Farbe zu finden sein. Die lichtempfindliche Schicht gibt in solchen Fällen keine guten Modulationen. Mit einer Exposition, bei welcher die Lichter des Bildes eine richtige Wiedergabe erfahren und nicht überexponiert erscheinen, werden die Einzelheiten in den Schatten fehlen, wodurch das Bild kontrastreich oder hart wird.

Bei verlängerter Aufnahmezeit würde man wohl eine genauere Wiedergabe der Schattenpartieen, aber eine Verminderung in der Intensität der Lichtpartieen erhalten und statt dessen die Intensität der weniger hohen Lichter vermehren. Das Bild wird daher ohne Wirkung und ohne die richtigen Verhältnisse in den Tonabstufungen erscheinen. Man sieht daher, dass man, wenn man auch die Lichtwirkung reguliert, aus Gründen, welche mit der Beschaffenheit der lichtempfindlichen Schicht zusammenhängen, auch unvollkommene Bilder erhalten kann. Sehen wir jedoch von der Beschaffenheit der empfindlichen Schicht hier ab und nehmen wir vielmehr an, dieselbe sei allen Anforderungen hinsichtlich richtiger Wiedergabe der vorhin betrachteten Skala des Helldunkels entsprechend.

In der Natur haben wir jedoch nicht allein Schwarz und Weiss, sondern auch die Farben, von denen einige, obwohl dem Auge hell erscheinend, der Platte gegenüber sich fast wie Schwarz verhalten, andere wieder, wie Violett, welches dem Auge dunkel erscheint, wirken beinahe wie Weiss.

In manchen Fällen ist der Unterschied in der photographischen Wirkung verschiedener Partieen und mancher anderer so gross, dass man mit den gewöhnlichen zu Gebote stehenden Mitteln unmöglich ein vollkommenes Bild erhalten

kann. So wird z. B. bei einer Landschaft in der Zeit, während welcher ein sehr heller Himmel unter Hervorbringung des stärksten Effektes auf die Platte wirkt, das Grün nur sehr unvollständig wiedergegeben werden. In diesem Falle ist eine geringe Ueberexposition sehr nützlich, weil dadurch die Dichtigkeit des dem Himmel entsprechenden Niederschlages im Negativ vermindert wird, während diejenige des Grüns sich erhöht. Anderseits hat auch die Beschaffenheit des Lichtes einen Einfluss. Wir haben dabei nicht die künstlichen Lichtquellen im Auge, welche in den meisten Fällen von geringer Bedeutung sind. Aber auch das Tageslicht, obgleich es dem Auge gleichmässig hell zu sein scheint, wechselt hinsichtlich seiner Wirksamkeit mit der Tages- und Jahreszeit. Auch die Qualität des Entwicklers und die Zusammensetzung der Entwicklerlösungen spielen eine bedeutende Rolle. Gewisse Entwickler geben harte, andere zu weiche Bilder, weshalb man bei der Zusammensetzung des Entwicklers sehr vorsichtig zu Werke gehen muss. Einige Entwickler, und zwar besonders solche, welche einen verhältnismässig weniger dichten Silberniederschlag geben, erlauben einen grösseren Spielraum in der Aufnahmezeit.

Wie man sieht, müssen bei den Aufnahmen viele und bedeutende Momente in Betracht gezogen werden; der Erfahrene, welcher die verwendete Platte kennt, den Entwickler für jeden bestimmten Fall zu wählen und zu modifizieren versteht, die geeignetsten Objektive auszuwählen weiss und die photographische Wirkung des Lichtes stets richtig zu schätzen im stande ist, wird sich selten hinsichtlich der Bestimmung der Aufnahmezeit irren. Und wenn diese letztere dem Charakter des Objektes auch nicht völlig entspricht, so wird sie doch so weit richtig sein, dass mit einer rationellen Entwicklung schliesslich doch befriedigende Resultate erhalten werden.

* * *

Eine Erscheinung, welche mit der Aufnahmezeit in Verbindung steht, ist die sogen. Solarisation. Dieselbe besteht in einer vollkommenen Umkehrung des Bildes und geht infolge einer bedeutenden Ueberexposition vor sich; man kann dieselbe herbeiführen, indem man etwa 500mal so lange exponiert, als zur Erlangung eines normalen Bildes notwendig ist. Bei einer solchen Ueberexposition erhält man

durch die Entwicklung ein positives Bild anstatt eines negativen.

Die Solarisation kann also zur Erzeugung richtiger oder umgekehrter Negative und Positive (Contretypen) benutzt werden. Zu diesem Zwecke genügt es, eine Bromsilbergelatineplatte 20 bis 40mal über die normale Zeit unter einem Negativ oder Diapositiv in dem Kopierrahmen bei Tageslicht zu belichten; man erhält bei der Entwicklung ein tadelloses umgekehrtes Bild. Der dabei stets auftretende allgemeine Schleier wirkt, wenn derselbe nicht zu stark ist, nicht störend. Ein positives Bild kann man auch mit der Kamera erhalten, indem man eine Platte mehrere Minuten anstatt wenige Sekunden exponiert. Diese Methode ist jedoch der langen Exposition wegen nur bei Reproduktionen anwendbar.

Da es möglich ist, durch Ueberexposition ein umgekehrtes Bild zu erhalten, so muss in der Platte eine Schicht existieren, in welcher, trotz vorhergegangener Exposition auf ein Objekt, in Weiss und Schwarz (ohne Halbtöne) weder ein negatives, noch positives Bild entwickelt werden kann, und zwar kein negatives Bild, weil die Platte an den den Weissen entsprechenden Stellen solarisiert ist, und kein positives Bild, weil die Belichtung noch nicht genügend war, um an den schwarzen Stellen ein Bild zu erzeugen. Dieser Zustand der empfindlichen Platte, welcher jedoch in der Praxis nicht vollkommen zu erreichen ist, wurde von Professor Nipher als Nullzustand bezeichnet. Eine geringe allgemeine Belichtung der Platte in diesem Zustand würde genügen, um ein vollkommenes Bild zu liefern.

Die Erscheinung der Solarisation tritt sowohl bei der Daguerreotypie als auch bei dem nassen Kollodiumverfahren, aber ganz speziell bei dem Bromsilbergelatine-Prozess auf. Das Kollodiumverfahren mit Präservativmitteln ist indessen fast ganz davon befreit. Es scheint, dass die Gegenwart von Jodsilber in der empfindlichen Schicht die Solarisation erleichtert; in gleicher Weise wird die Solarisation durch oxydierende Stoffe gefördert, wie durch das Bichromat, das Wasserstoffsuperoxyd u. s. w., und auch durch die Jod- und Bromalkalien. Die reduzierenden Stoffe wirken dagegen der Solarisation entgegen, so z. B. das Tannin, welches als Präservativmittel in dem trockenen Kollodiumverfahren benutzt wird.

Es wird vielfach behauptet, dass die Solarisation durch Oxydation verursacht werde; das anfänglich entstehende Subbromid würde bei längerer Exposition oxydieren und das latente Bild dadurch zerstört. Zu bemerken ist, dass die durch die Solarisation entstehende Bildumkehrung viel früher vor sich geht als das Bild sichtbar wird. Das Bromsilber wird am Licht braun, es ist jedoch hierzu längere Zeit notwendig als zur Umkehrung des Bildes. Es handelt sich daher um eine Modifikation, welche noch zu gering ist, um mit den der Chemie zu Gebote stehenden Mitteln studiert werden zu können. Bei der Annahme, dass die Entstehung des latenten Bildes nicht durch Bildung von Subbromid, sondern durch Polymerisation der Bromsilbermoleküle zu erklären sei, nehmen wir hinsichtlich der Solarisation an, dass diese Erscheinung in dem Augenblicke des Freiwerdens von Brom aus den Bromsilbermolekülen anfängt. Vielleicht zerstört das frei werdende, von der Gelatine eingeschlossene Brom, und speziell das Jod, das latente Bild in ähnlicher Weise, wie eine Brom- oder Jodlösung, wobei die Wirkung des Broms und des Jods durch die weniger brechbaren Lichtstrahlen unterstützt wird.

Diese Auslegung steht auch mit der Tatsache vollkommen im Einklang, dass die Präservativmittel in dem trockenen Kollodiumprozess, welche als reduzierende Substanzen befähigt sind, mit dem Brom und Jod Verbindungen einzugehen, den Effekt der Solarisation stark beeinträchtigen. Unsere Annahme ist auch durch einige neuere Versuche des Chemikers Mercier bestätigt. Er konstatierte, dass manche organische Substanzen eine stark solarisationshindernde Wirkung ausüben.

Eine derartige Wirkung haben der Brechweinstein, das Morphin, das Eserin und andere Alkaloïde, wenn man sie in $2^1/_2$ prozentiger Lösung auf die Platten wirken lässt. Nach dieser Behandlung ertragen die Platten eine 10 bis 15 malige Ueberexposition ohne jeden Nachteil. Die höchste Wirkung gegen die Solarisation besitzen jedoch gewisse vorher an der Luft oxydierte Entwickler, wie z. B. 0,1 prozentige (Maximum) Metol-Pyrogallol-Amidol-Lösungen. Nach Mercier soll bei Anwendung einer oxydierten 0,1 prozentigen Amidollösung bei einer 1000 maligen, ja selbst bei einer 10000 maligen Ueberexposition die Solarisation verhindert werden. Mit anderen Worten würde die durch die Solarisation entstehende Bildumkehrung auf diese Weise vermieden werden. Darauf stützte

Mercier die Herstellung von solarisationsfreien Bromsilbergelatine-Platten, welche auch beträchtliche Ueberexpositionen zulassen. Solche Platten sind unter der Bezeichnung „Intensiv" von der Firma J. Jougla in Paris in den Handel gebracht.

Die Wirkung sowohl der Alkaloïde, als auch der oxydierten Entwickler (die nichtoxydierten Entwickler würden wegen ihrer oxydierenden Kraft bedeutenden Schleier hervorrufen) dürfte höchstwahrscheinlich darin bestehen, dass das durch die Ueberexposition aus dem Bromsilber sich abscheidende Brom verhindert ist, das anfängliche latente Bild zu zerstören, indem das Brom durch die Alkaloïde und durch die oxydierten Entwickler absorbiert wird.

* * *

Gehen wir nun zu einer anderen mit der Aufnahme in Verbindung stehenden Erscheinung, zu dem Lichthofe und zu den gegen denselben verwendeten Mitteln, über. Unter Lichthof versteht man die Lichtausstrahlungen, welche man um grell beleuchtete Gegenstände herum bemerkt. Diese Erscheinung tritt manchmal im Bilde so stark auf, dass die um die beleuchteten Stellen herum liegenden dunklen Teile mit einem weissen Nebel bedeckt erscheinen, wodurch alle Details verloren gehen. Die Erscheinung bemerkt man namentlich bei Aufnahmen von Interieurs, und zwar besonders, wenn ein offenes Fenster in dem Gesichtsfelde liegt. Auch bei kleinen, in einem sehr hellen Hintergrunde liegenden Gegenständen, wie z. B. Kirchtürmen, Schornsteinen, wenn dieselben in einen klaren Himmel hineinragen. Solche Gegenstände werden sich niemals rein und scharf reproduzieren. Uebrigens wäre es nicht nur in diesen Fällen, wo der Lichthof so stark auftritt, sondern überhaupt bei allen Aufnahmen vorteilhaft für die Klarheit des Bildes, jeden Reflex an der Glasfläche durch Anwendung von lichthofverhindernden Mitteln zu verhindern. Der verstorbene Dr. Ermacora schlug eine sehr einfache Mothode gegen den Lichthof vor. Das schwarze Einwickelpapier der Platten wird mit vollständig reinem Mineralöl eingerieben und auf die Rückseite der Platten aufgelegt. Wir erhielten oftmals mit dieser Methode überraschende Resultate; oft war aber der Erfolg ein geringerer. Diese Ungleichmässigkeit der Erfolge hängt wahrscheinlich mit der Verschiedenheit der Brechungsexponenten einzelner Mineralöle zusammen. Damit jeder Reflex vermieden ist, muss der Brechungsexponent der aufzutragenden Substanz für die photo-

graphisch meist wirksamen Strahlen (Blau, Violett und Ultraviolett) dem der Glasplatte gleichkommen oder überlegen sein. Wenn sich dies bestätigt, so werden die Strahlen an der Rückseite der Platte nicht mehr reflektiert, sondern in das schwarze Papier abgeleitet. Nun konnten wir feststellen, dass selbst die von organischen Unreinheiten befreiten mineralischen Oele nicht zweckentsprechend sind und deshalb zu unsicheren Resultaten führen.

Später wurde das Glyzerin zum Einreiben des auf die Rückseite der Platte anzubringenden schwarzen Papieres empfohlen. Tatsächlich sind die Resultate damit im allgemeinen sehr günstig. Das Glyzerin besitzt vor den Mineralölen den grossen Vorzug, dass es eine konstante Zusammensetzung hat, in Wasser leicht löslich ist, nicht im mindesten den Entwickler zu verändern und in keiner Weise auf die lichtempfindliche Platte zu wirken vermag, während, wenn eine Spur Mineralöl vor der Entwicklung an irgend einer Stelle mit derselben in Berührung kommt, die Wirkung des Entwicklers an dieser Stelle unmöglich ist, oder dass Flecke anderer Art entstehen.

Wenn man auf die Rückseite einer Platte ein Blatt schwarzes, mit Glyzerin eingeriebenes Papier legt, so kann man gute Interieuraufnahmen jeder Art erhalten, in welcher auch helle Fenster enthalten sind.

Nur wenige Photographen beachten die grosse Bedeutung, welche eine Platte für die Aufnahme von Interieurs hat, deren Rückseite von jedem Reflex befreit ist. Sie brauchen nur ein Gebäude mit zwei Platten gleicher Art, von welchen aber die eine mit dem schwarzen Papier, die andere ohne dasselbe in die Kassette gelegt ist, aufzunehmen und dann die Resultate zu vergleichen, um sich zu überzeugen, wie in den meisten Fällen die Details der ersten Platte schärfer sind, als bei der zweiten.

Ein anderes, noch wirksameres Mittel besteht aus einem stark rot gefärbten alkoholätherischen Firnis oder Kollodium, welche auf die Rückseite der Platte aufgetragen werden. Im Handel befinden sich verschiedene solche rote Firnisse, von welchen nach unserer Erfahrung derjenige von Dr. G. Krebs in Offenbach a. M. und Friedr. Bayer in Elberfeld die besten sind. Nach der Aufnahme muss der Firnis durch Reiben mit einem feuchten Schwamm von der Rückseite der Platten entfernt werden.

Jetzt findet man im Handel auch sogen. lichthoffreie Platten, mit welchen ohne irgend welchen Kunstgriff der Lichthof vermieden werden kann. Auf einigen Platten befindet sich eine dichte, wenig empfindliche Emulsionsschicht in Kontakt mit dem Glase und darüber die hochempfindliche Schicht. Das Licht, welches die hochempfindliche Schicht durchdrungen hat, kann nicht zum Glase gelangen, weil es, grösstenteils wenigstens, von der wenig empfindlichen, dichten Emulsionsschicht absorbiert wird (Thomas-Platten). Einige Fabriken benutzen Jodsilberemulsion, welche fast unempfindlich und gelb ist und die aktinischen Strahlen noch besser aufhält (Guilleminot-Platten).

Die Firma Lumière brachte vor einigen Jahren „Antihalo"-Platten in den Handel, welche nicht viel teurer als die gewöhnlichen Platten sind und bei denen die zum Absorbieren der aktinischen Strahlen bestimmte Zwischenschicht tief rot gefärbt ist. Professor Bonacini, der diese Platten versuchte und über seine Studien im „Progresso Fotografico", Nr. 3, 1899, berichtete, konstatierte, dass die Zwischenschicht aus gefärbtem Kollodium besteht. Diese rote Farbe wird mittels Aceton und Natriumsulfit fast vollkommen aus der fixierten Platte entfernt. Wie Professor Bonacini ganz richtig bemerkt, hat eine solche in Kontakt mit dem Glase sich befindende Grundschicht eine zweifache Wirkung, weil sie das Reflektiertwerden der wirksamen Strahlen sowohl an der vorderen, wie an der Rückseite der Platte verhindert. Professor Bonacini konstatierte, dass die Lumièreschen Antihalo-Platten die Lichthoferscheinung ebenso gut, und vielleicht besser, als die mit schwarzem Papier überzogenen Platten verhindern. Er bemerkt jedoch ganz richtig, dass diese von den Herren Lumière angewandte Antihaloschicht nicht, wie sie behaupten, für alle Zwecke gleich gut dient, sondern nur bei gewöhnlichen, nicht aber bei orthochromatischen Platten verwendbar ist, weil dieselbe gelbe, orangegelbe und rote Strahlen durchgehen lässt, welche auf die empfindliche Schicht wirken können. In diesen Fällen ist daher das schwarze Papier, mit Glyzerin eingerieben, vorzuziehen.

Im Jahre 1901 wurden noch andere, bessere und bequemere Antihalo-Platten von Lumière in den Handel gebracht. Unter diesen wollen wir die Isolar-Platten der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin, deren rote Unterschicht bei längerem Waschen von selbst ver-

schwindet, und die Antihalo-Platten der Firma J. Hauff in Feuerbach, deren gelbe Unterschicht ebenfalls keine besondere Behandlung verlangt, hervorheben.

Zum Schlusse wollen wir noch die Mittel zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Platte bei der Aufnahme und infolgedessen zur Verkürzung der Belichtungszeit erwähnen.

Der verstorbene Dr. Ermacora machte schon im Jahre 1896 auf die grosse Lichtmenge aufmerksam, welche die empfindliche Schicht unabsorbiert durchgehen lässt, und welche durch Reflexion zur Verkürzung der Belichtungszeit benutzt werden könnte. Hauptmann Colson bestätigte später diese Ansicht und schlug zur Ausnutzung der durchgehenden Lichtmenge vor, die empfindliche Schicht von Bromsilber-Gelatinefilms auf weisses Papier aufzutragen; auf diese Weise wird auch der Lichthof vermieden. In Fällen, wo es darauf ankommt, die Belichtung möglichst abzukürzen, dürfte es sich empfehlen, diese so einfache Methode zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Platten anzuwenden.

Bei den Antihalo-Platten oder bei den mit Antihalo-Ueberzug versehenen Platten, bei denen jeder Reflex des auffallenden photographisch wirksamen Lichtes ausgeschlossen ist, muss die Belichtungszeit ein wenig verlängert werden, wodurch es sich bestätigt, dass die durch die empfindliche Schicht gehende Lichtmenge eine bedeutende ist.

XXIX. Kapitel.

Entwicklung des latenten Bildes.

Unterschied zwischen den Bildern auf Bromsilbergelatine- und Kollodiumplatten. — Substanzen, welche die Eigenschaft besitzen, Bilder zu entwickeln. — Wirkung des Entwicklers auf das Bromsilber. — Wahrscheinlich ist die entwickelnde Wirkung nicht dem Wasserstoffe, sondern der Tendenz des Entwicklers sich mit dem Brom zu verbinden, zuzuschreiben. — Einteilung der Entwickler in organische und anorganische. — Eisenoxalat-Entwickler. — Eigenschaften des Eisenoxalats. — Praktische Herstellungsmethode der Eisenoxalat-Entwicklerlösung. — Bedeutung der Reinheit des zum Entwickler verwendeten Ferrosulfats. — Untersuchung desselben auf seine Reinheit. — Zersetzung an der Luft. — Verzögernde Wirkung des Ferrisulfats. — Wie man die Ferrosulfatlösungen am besten aufbewahrt. — Eigenschaften der gemischten Lösung von Kaliumoxalat und Ferrosulfat. — Wichtigkeit des Schwefelsäurezusatzes. — Reaktion zwischen Eisenoxalat und Bromsilber. — Verzögerer bei der Eisenentwicklung. — Vorsichtsmassregeln bei dem Gebrauche dieses Entwicklers. — Beschleunigungsmittel bei dem Eisenentwickler.

Während bei den Kollodiumplatten die Entwicklung des Bildes, wie bereits erwähnt, in einem Niederschlage von metallischem Silber an der Oberfläche der Schicht besteht, und infolgedessen das Bild auf der Oberfläche bleibt, entsteht das Bild bei dem Bromsilbergelatine-Prozess in der ganzen Tiefe der Schicht, und zwar durch chemische Reduktion des Bromsilbers. An den belichteten Stellen zersetzt sich das Bromsilber ($AgBr$) bei Berührung mit dem Entwickler; das Brom verbindet sich mit den Bestandteilen des Entwicklers, während das dabei frei werdende Silber das Bild liefert.

Was nun das latente Bild anbetrifft, so wollen wir nicht das bereits Gesagte wiederholen. Wir erinnern nur daran, dass nach unserer Annahme das durch die kurze Einwirkung des Lichtes auf das Bromsilber erzeugte, vollkommen unsichtbare Bild keiner noch so unbedeutenden chemischen Zersetzung des Silbersalzes, sondern einer physikalischen oder molekularen Veränderung des Bromsilbers zuzuschreiben ist, infolgedessen die Bromsilberteilchen durch den Entwickler zersetzt werden.

Wir gehen nun zur Erörterung der Frage über: Welche Substanzen vermögen das latente Bild hervorzurufen? Es

sind dies im allgemeinen leicht oxydierbare Substanzen, d. h. solche, welche sich mit Sauerstoff verbinden (aus der Luft oder aus oxydierenden Verbindungen), und welche, chemisch ausgedrückt, „energische Reduktionsmittel" sind. Solche Substanzen, welche grosse Neigung besitzen, Sauerstoff aufzunehmen, vermögen auch das Brom- und Chlorsilber zu zersetzen, sei es, um sich mit dem dabei frei werdenden Brom und Chlor direkt zu verbinden, oder um den bei der Verbindung von Brom und Chlor mit dem Wasserstoffe des Wassers frei werdenden Sauerstoff aufzunehmen.

Vielfach wird auch angenommen, dass das Bild durch den Wasserstoff hervorgerufen wird, welcher frei bleibt, nachdem die den Entwickler bildenden reduzierenden Substanzen den Sauerstoff des Wassers an sich gezogen haben. Die Entwicklung würde demnach folgendermassen vor sich gehen:

$$\underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Bromsilber}}{2\,AgBr} + \underset{\text{Entwickler}}{(R)} = \underset{\text{Silber, aus welchem das Bild besteht}}{Ag_2} + \underset{\text{Oxydierter Entwickler}}{(R)O} + \underset{\text{Bromwasserstoffsäure}}{2\,HBr.}$$

Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese Reaktion bei gewissen Entwicklern auch tatsächlich vor sich gehen kann, wir sind jedoch der Meinung, dass die direkte Wirkung des Broms auf die Entwicklersubstanz doch die Hauptreaktion vorstellt. Zu dieser Annahme glauben wir uns unter anderem auch dadurch berechtigt, weil aus unseren Untersuchungen nicht hervorgeht, dass der Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur eine hervorrufende Wirkung auf das Bromsilber hat. In der Tat konnten wir weder mit einer Mischung von Aetzkalilösnng und Aluminiumpulver, noch mit einer Lösung von Citronen- oder Weinsteinsäure und Magnesiumpulver (beide Mischungen entwickeln schnell Wasserstoff) selbst bei einer überexponierten Bromsilbergelatine-Platte das latente Bild in deutlicher Weise entwickeln.

Es ist daher anzunehmen, dass die Entwicklung des latenten Bildes hauptsächlich in folgender Weise vor sich geht:

$$AgBr + (R) = Ag + (R)\,Br.$$

Der Entwickler R (reduzierende Substanz) kann mit dem Brom eine oder mehrere Verbindungen geben; dies ist jedoch von keiner grossen Bedeutung.

Die Entwickler können in zwei grosse Abteilungen eingeteilt werden: A u s M e t a l l s a l z e n u n d ü b e r h a u p t a u s a n o r g a n i s c h e n V e r b i n d u n g e n bestehende Entwickler und

organische Entwickler. Von der ersten Abteilung kennt man nur wenige, und unter diesen findet nur das oxalsaure Eisenoxydul (Eisenoxalat, Ferrooxalat) Anwendung, während die organischen Entwickler sehr zahlreich sind, und deren Anzahl stets zunimmt, nachdem man festsetzen konnte, wie sich die entwickelnden Eigenschaften einer Substanz zu ihrer chemischen Zusammensetzung verhalten.

Behandeln wir zunächst die anorganischen Entwickler; unter diesen ist, wie bereits erwähnt, nur das oxalsaure Eisenoxydul von Bedeutung. Andere zu dieser Kategorie gehörige Substanzen, welche hervorzurufen vermögen, sind die Schwefelwasserstoffsäure ($H_2 SO_2$) und die Hydrosulfite, sowie gewisse Kupfersalze und allerdings in geringem Grade, auch die Sulfite und Bisulfite. Diese haben jedoch allein niemals Verwendung gefunden, und begnügen wir uns daher mit deren Erwähnung.

Das oxalsaure Eisenoxydul war der erste Entwickler für die Bromsilbergelatine-Platten und wird heute noch anderen vorgezogen. Das schwefelsaure Eisenoxydul, bekanntlich der beste Entwickler für Kollodiumplatten, ist in dieser alten Form für die Entwicklung der Bromsilbergelatine-Platten unbrauchbar. Die Entwicklung dieser letzteren erfordert ein viel energischeres Reduktionsmittel, als dies bei dem Kollodiumverfahren der Fall ist, da wir hier einen viel leichter zu Silber reduzierbaren Körper, das Silbernitrat, haben (es ist bekannt, dass auch das Papier das Silbernitrat zu metallischem Silber zu reduzieren vermag), während das selbst durch die Lichteinwirkung und durch die Gelatine zur Zersetzung geneigte Bromsilber immer noch einen relativ grossen Widerstand der Zersetzung entgegenstellt.

Damit ein Ferrosalz im stande ist, die Zersetzung des Bromsilbers herbeizuführen, muss es durch Oxydierung ein nicht spaltbares, d. h. nicht zersetzbares Ferrisalz liefern. Denn es würde, da das Eisenoxydsalz in aufgelöstem Zustande geneigt ist, sich in seine Bestandteile zu zersetzen, und das Silber, welches durch die Wirkung der Eisenoxydulbestandteile ($Fe^{\cdot\cdot}$) reduziert ist, gleichzeitig sehr leicht durch die Wirkung der Eisenoxydbestandteile ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) wieder oxydiert wird, die Reduktion desselben (aus dem Bromsilber) entweder gar nicht oder nur in sehr geringem Masse vor sich gehen. Das oxalsaure Eisenoxydul hat das Bestreben, durch Oxydierung in oxalsaures Eisenoxyd überzugehen,

welches nicht spaltbar ist und daher auf die Entwicklung keinen oder einen sehr geringen nachteiligen Einfluss ausüben kann.

An dieser Stelle wollen wir darauf hinweisen, dass die Eisenverbindungen mit organischen Säuren und in erster Linie das oxalsaure Eisenoxydul wohl die besten, jedoch nicht die einzigen Reduktionsmittel für das Bromsilber sind, und in der Tat wurde in letzter Zeit durch die Versuche von Abegg und von Dr. Lüppo-Cramer nachgewiesen, dass auch eine Mischung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Fluorkalium das latente Bild auf einer Bromsilbergelatine-Platte, allerdings sehr langsam, hervorzurufen vermag. Das hängt, wie Abegg nachgewiesen hat, mit der schweren Zersetzbarkeit des Eisenfluorids zusammen. Das oxalsaure Eisenoxydul ist eine gelbliche, pulverförmige, in Wasser unlösliche Substanz, welche in festem Zustande aus der Luft langsam Sauerstoff aufnimmt und oxydiert wird. Seiner chemischen Zusammensetzung entspricht die Formel FeC_2O_4. Damit es seine energisch reduzierende Wirkung ausüben kann, muss es aufgelöst werden, was mit Hilfe einer Lösung eines neutralen Alkalioxalats, Kalium-, Natrium- oder Ammoniumoxalats geschieht; im allgemeinen wird Kaliumoxalat dazu verwendet.

Das oxalsaure Eisenoxydul wird einfach dadurch hergestellt, dass man zu einer konzentrierten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul eine 20prozentige Kaliumoxalatlösung nach und nach zusetzt; der sich dabei bildende Niederschlag besteht aus oxalsaurem Eisenoxydul; derselbe kann durch Filtrieren abgeschieden und dann gewaschen werden, in der 20prozentigen Kaliumoxalatlösung wieder aufgelöst, gibt er dann einen energischen Entwickler. Die dabei vor sich gehende Reaktion kann folgendermassen dargestellt werden:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul}}{FeSO_4} + \underset{\text{Kaliumoxalat}}{K_2C_2O_4} = \underset{\text{Oxalsaures Eisenoxydul}}{FeC_2O_4} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4}.$$

Setzt man jedoch nach Erhaltung des Niederschlages von oxalsaurem Eisenoxydul noch mehr von der Kaliumoxalatlösung hinzu, so löst sich der Niederschlag wieder auf und man erhält eine rötlichgelbe Flüssigkeit, welche als energischer Entwickler wirkt.

Im Jahre 1879 empfahl Eder, den Eisenoxalatentwickler nicht, wie dies zuerst geschah, durch Auflösung des oxalsauren Eisenoxyduls in einer Lösung von oxalsaurem Kali

herzustellen, sondern durch Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zu einer überschüssigen Lösung von oxalsaurem Kali.

In der Praxis stellt man zwei Lösungen her: eine 20 bis 25prozentige Kaliumoxalatlösung und eine 30prozentige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul; zum Gebrauch mischt man von Fall zu Fall 3 Volumen der ersten und 1 Volumen der zweiten Lösung.

Das für die Herstellung der Entwicklerlösung verwendete Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul) muss vollkommen rein sein, was sehr leicht aus seinem Aussehen erkannt werden kann. Es muss aus grossen grünen, in Wasser vollkommen löslichen Kristallen bestehen. In kristallisiertem Zustande entspricht es der Formel $FeSO_4 + 7\,H_2O$, d. h. es enthält 7 Moleküle Kristallwasser. Wenn es an der Oberfläche der Kristalle gelbliche Flecke aufweist oder in Wasser eine trübe, gelbliche Lösung liefert, so ist das ein Zeichen, dass es nicht rein ist, und zwar eine ziemlich bedeutende Menge von Ferriverbindung enthält, welche infolge längeren Einwirkens der Luft auf das Ferrosalz entstanden ist. Man muss sich vergegenwärtigen, dass das schwefelsaure Eisenoxydul, namentlich in kleinen Kristallen, sehr leicht durch fortwährende Berührung mit der Luft aus dieser Sauerstoff aufnimmt, so dass es sich sehr bald teilweise in Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ und in Eisenoxyd Fe_2O_3 umwandelt und in diesem Zustande selbst in Mischung mit Kaliumoxalat keine energisch reduzierende Wirkung auf das Bromsilber ausübt, weil das Eisenoxydsalz sich als energischer Verzögerer verhält. Die Wirkungsweise des Sauerstoffes in Berührung mit Ferrosulfat ist durch folgende chemische Gleichung versinnbildlicht:

$$\underset{\text{Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul)}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O} = \underset{\text{Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd)}}{2\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3}.$$

Da das Eisenoxyd in Wasser unlöslich ist, so ist das durch die Luft veränderte schwefelsaure Eisenoxydul nicht vollkommen in Wasser löslich. Durch Verbindung von Eisenoxyd mit dem entstandenen schwefelsauren Eisenoxyd können wieder in Wasser fast unlösliche basische Sulfate entstehen.

Der Einfluss der Luft auf das schwefelsaure Eisenoxydul in Kristallen ist viel geringer als auf Lösungen, welche in nicht ganz gefüllten Flaschen relativ sehr schnell sich

verändern; sie ändern ihre grüne Farbe und werden nach und nach gelblich und trübe. Da nun das Wasser selbst Luft enthält, welche an Sauerstoff reicher ist als die atmosphärische Luft, so würde die Veränderung des schwefelsauren Eisenoxyduls in Lösung selbst in ganz gefüllten Flaschen vor sich gehen, wenn man zur Herstellung der Lösung kein vorher abgekochtes (wodurch die Luft ausgetrieben wird) und dann abgekühltes Wasser verwendet.

Man muss daher, um gut haltbare Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul zu erzielen, solche mit vorher abgekochtem und dann abgekühltem Wasser herstellen und in ganz gefüllten Flaschen aufbewahren. Ausserdem ist es gut, 5 bis 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure pro Liter Lösung zuzusetzen, weil die so angesäuerte Lösung gegen Oxydation durch den Sauerstoff der Luft widerstandsfähiger ist.

Unter Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmassregeln kann man die Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ziemlich lange in gutem Zustande aufbewahren, was wir durch eingehende chemische Untersuchungen feststellen konnten. Es ist daher nicht nötig, die Lösung jedesmal herzustellen, wie es im allgemeinen geschieht und wie von den meisten empfohlen wird, obgleich das Salz leicht löslich und diese Operation sehr einfach ist. Zur besseren Erhaltung dieser Lösungen empfiehlt Eder einen Zusatz von Petroleum, welches an der Oberfläche eine Schutzschicht bildet.

Durch Zusatz von Kaliumoxalatlösung in Ueberschuss erhält man eine klare, orangerote Flüssigkeit, welche die Entwicklerflüssigkeit vorstellt.

Das oxalsaure Kali ist ein weisses Salz, welches in der allgemein gebräuchlichen Kristallform der Formel $K_2 C_2 O_4 + H_2 O$ entspricht; es enthält somit ein Molekül Kristallwasser. Sowohl in fester Form, als auch in Lösung ist es unbegrenzt haltbar.

Sowohl zur Herstellung der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, als auch besonders derjenigen von Kaliumoxalat empfiehlt es sich, um klare Lösungen zu erhalten, destilliertes Wasser zu gebrauchen. In Ermanglung destillierten Wassers kann man auch gewöhnliches, vorher abgekochtes und dann abgekühltes Wasser benutzen, ohne dass die Eigenschaften des Entwicklers dadurch beeinträchtigt werden.

Die Mischung der beiden Lösungen, welche den Eisenoxalatentwickler bilden, verändert sich sehr rasch an der Luft,

von der sie den Sauerstoff aufnimmt, und muss daher kurz vor dem Gebrauch angesetzt werden. Durch die Wirkung der Luft entsteht in der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ein roter, aus einer Verbindung von Ferrioxalat und Ferrioxyd, d. h. aus basischem Ferrioxalat bestehender Niederschlag. War jedoch die verwendete Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul genügend angesäuert, so wird die Entstehung von basischem Ferrioxalat verzögert oder ganz verhindert. Das Ansäuern der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hat nicht allein den Zweck, deren Haltbarkeit zu erhöhen, sondern auch die Entstehung von basischem Ferrioxalat in dem Eisenoxalatentwickler zu verhindern und dasselbe weniger leicht oxydierbar zu machen. Zum Ansäuern kann man sowohl Schwefelsäure in dem vorher angegebenen Verhältnis, wie auch Eisessig (3 bis 4 ccm pro Liter) oder auch Citronen- oder Weinsteinsäure (4 bis 5 g pro Liter) verwenden.

Es empfiehlt sich, die Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vor dem Zusatze derselben zu der Kaliumoxalatlösung anzusäuern. Der schwach angesäuerte Eisenoxalatentwickler hat nicht allein den Vorteil, dass er sich besser hält und länger klar bleibt, sondern auch, dass die Entwicklung weniger rasch vor sich geht, so dass das Bild schärfer, brillanter und schleierfrei wird, auch wenn ein wenig länger als nötig exponiert wurde.

Das in der oben angegebenen Weise angesetzte Eisenoxalatbad stellt einen sehr energischen Entwickler für die Bromsilbergelatine-Platten vor. Die zwischen dem Bromsilber und dem Eisenoxalat vor sich gehende Reaktion entspricht der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Oxalsaures Eisenoxydul}}{6\,FeC_2O_4} + \underset{\text{Bromsilber}}{6\,AgBr} = \underset{\text{Oxalsaures Eisenoxyd}}{2\,Fe_2(C_2O_4)_3} + \underset{\text{Ferribromid}}{2\,Fe_2Br_6} + \underset{\text{Silber}}{3\,Ag_2}.$$

Es geht also einerseits eine Oxydation des Oxydulsalzes zu Oxydsalz (Oxalat und Bromid) vor sich, anderseits die Reduktion des Bromsilbers zu metallischem Silber, aus welch letzterem das Bild besteht.

Die reduzierende oder entwickelnde Wirkung des oxalsauren Eisenoxyduls kann sowohl durch die Anwesenheit von Säuren (Schwefel-, Citronen- oder Weinsteinsäure) als auch von Bromkalium oder von anderen löslichen Bromiden verzögert werden. Durch Säurezusatz zu dem Eisenoxalatentwickler

entsteht saures Kaliumoxalat, welches sich, da es in Wasser wenig löslich ist, bald in Form eines weissen kristallinischen Pulvers niederschlägt; aus diesem Grunde ist es erforderlich, bei dem Säurezusatz eine gewisse Grenze nicht zu überschreiten. Wenn man als Verzögerer eine Säure anwenden will, so empfiehlt sich zu diesem Zwecke die Citronensäure am meisten.

Der energischeste Verzögerer ist jedoch das Bromkalium, welches sowohl bei dem Eisenoxalatentwickler, als auch bei den später zu erwähnenden alkalischen Entwicklerlösungen sehr wirksam ist; indessen ist es bei dem Eisenoxalatentwickler am wirksamsten. Die meisten vertreten die Ansicht, dass die verzögernde Wirkung des Bromkaliums mit der Bildung eines Doppelsalzes von Bromsilber und Bromkalium zusammenhängt, welches der reduzierenden Wirkung der Entwicklersubstanzen grösseren Widerstand leistet.

Bei dem Eisenentwickler ist wohl anzunehmen, dass der Hauptgrund der verzögernden Wirkung in der grösseren Menge des Ferribromids zu suchen sei, welches in Gegenwart von Bromkalium entsteht. In der Tat übt das in seine Bestandteile sich zersetzende aufgelöste Ferribromid eine der reduzierenden Wirkung des oxalsauren Eisenoxyduls entgegengesetzte Wirkung aus. Sicher ist es, dass die Anwesenheit von überschüssigem neutralen Eisenoxalat den Einfluss des Ferribromids schwächt, aber denselben doch nicht ganz aufhebt.

Gewöhnlich stellt man eine zehnprozentige Bromkaliumlösung dar, die man, je nach der gewünschten verzögernden Kraft, in verschiedenem Verhältnis der Entwicklerlösung zusetzt (1 bis 5 ccm auf je 100 ccm Entwickler).

Es existieren noch viele andere verzögernde Salze, deren Wirkung nicht durch die Entstehung von Doppelsalzen erklärt werden kann. So z. B. das Natriumcitrat und andere citronensaure Alkalien, deren ziemlich energische Wirkung nicht leicht verständlich ist.

Beim Gebrauche des Eisenoxalatentwicklers muss man jede Berührung der Platten mit Fingern, welche mit Fixiernatron in Berührung gekommen sind, sorgfältig vermeiden, und die Platten selbst vor dem Eintauchen in die Fixierlösung gut auswaschen. Ohne solche Vorsichtsmassregeln würden sich auf den Negativen Flecke bilden, welche hauptsächlich in der Entstehung von Schwefelsilber ihren Grund haben. Die Entstehung von Schwefelsilber kann man sich

leicht erklären, wenn man bedenkt, dass der Eisenoxalatentwickler, namentlich wenn er sauer und entweder durch die Luft oder durch die Entwicklung des Bildes schon teilweise oxydiert ist, das Fixiernatron zersetzt. Durch diese Zersetzung, deren Auseinandersetzung in allen ihren Stadien zu weit führen würde, entsteht Schwefelsilber, welches, wie erwähnt, die Flecke hervorruft.

Diese Wirkung des Fixiernatrons ist sehr unangenehm, weil sie grössere Vorsicht und Sorgfalt bei der Eisenoxalatentwicklung verlangt, als bei den alkalischen Entwicklern. Aus diesem Grunde und wegen der schnellen Zersetzung des Eisenoxalatentwicklers, den man nicht mehr als einmal gebrauchen kann, ist derselbe nach und nach in den Hintergrund getreten. Die alkalischen Entwickler werden heute im allgemeinen vorgezogen, weil sie in Gegenwart von Fixiernatron keine Flecke hervorrufen, weil sie meistens weniger schnell veränderlich sind, als das Eisenoxalat und weil manche von ihnen eine noch energischer reduzierende Wirkung ausüben, wodurch die Belichtungszeit erheblich verkürzt werden kann.

Man beachte jedoch, dass ein kleiner Zusatz von Fixiernatron (5 bis 6 Tropfen einer einprozentigen Lösung auf 100 ccm Entwickler) zu dem Eisenoxalatentwickler keine nachteilige, sondern eine beschleunigende energischere Wirkung ausübt, so dass die Belichtungszeit etwas verkürzt werden kann. Die beschleunigende Wirkung des Fixiernatrons ist in noch höherem Grade bemerkbar, wenn man die belichtete Platte in eine stark verdünnte Fixiernatronlösung (1 : 1000) während 1 bis 2 Minuten eintaucht und dann erst entwickelt. Dieses Vorbad ist namentlich empfehlenswert, wenn eine Platte ungenügend exponiert ist. Nach Lüppo-Cramer kann man unter Anwendung dieses Vorbades die Belichtungszeit auf die Hälfte reduzieren, indem man dabei auch kräftigere, wenn auch bräunlich gefärbte Negative erhält.

Man weiss nicht, ob die durch das Fixiernatronvorbad erzielte Beschleunigung der Entwicklung, der schwach lösenden Wirkung des Fixiernatrons oder einer Erhöhung der reduzierenden Eigenschaften des Eisenoxalatentwicklers durch das Fixiernatron zuzuschreiben ist. Diese beschleunigende Wirkung tritt bei dem Eisenoxalatentwickler viel deutlicher als bei anderen Entwicklern zu Tage. Wahrscheinlich bewirkt der saure Charakter des Eisenoxalatentwicklers eine

Zersetzung des Fixiernatrons, wodurch Gase entwickelt werden, welche im Entstehungsstadium reduzierend wirken, und welche infolgedessen wahrscheinlich das belichtete Bromsilber zur Reduktion geneigter machen.

Um die entwickelnde Wirkung des Eisenoxalatentwicklers zu verzögern, kann man an Stelle von Bromkalium etwas alten, schon grösstenteils oxydierten und in Ferribromid und Ferrisulfat verwandelten Entwickler verwenden. Wir ziehen jedoch vor, frische Lösung unter Zusatz von Bromkalium zu benutzen, da letzteres nicht so sehr, wie das Ferrisalz, die Hervorrufung der schwachen Halbtöne und der zarten Details beeinträchtigt.

XXX. Kapitel.

Allgemeines über organische Entwickler.

Organische Entwickler. — Deren Abstammung. — Veränderlichkeit. — Wirkung auf das Silbernitrat. — Farbenverschiedenheit des Silberniederschlages durch die Wirkung der verschiedenen Entwickler auf Silberverbindungen. — Wahrscheinliche Ursachen dieser Farbenverschiedenheit. — Die Energie eines Entwicklers ist von der Intensität des erzeugten Bildes unabhängig. — Vorzüge der gemischten Entwickler. — Kurze Erläuterung der chemischen Beschaffenheit der organischen Verbindungen. — Konstitution des Benzins. — Substitutionsprodukte und mögliche Isomerien. — Phenol und Dioxybenzol. — Verschiedene Eigenschaften der drei Dioxybenzole, ortho, meta und para. — Amidoderivat des Phenols. — Lumièresche Gesetze über die Konstitution der Entwickler. — Andresens Gesetze. — Relative Reduktionskraft. — Es ist von Wichtigkeit, ausser der Reduktionskraft, auch die Dichtigkeit des reduzierten Silbers in Betracht zu ziehen. — Entwickelnde Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds. — Wirkung der sauren Wasserstoffsuperoxydlösung auf die Gelatine der Negative. — Entwickler, welche ohne Alkali hervorzurufen vermögen.

Wie wir bereits erwähnten, ist heute der Gebrauch des Eisenoxalatentwicklers ein sehr beschränkter, da die organischen Entwickler nicht mit Unrecht allgemein vorgezogen werden.

Die meisten organischen Entwickler werden durch mehr oder weniger zahlreiche chemische Behandlungen einiger, durch Destillation aus dem Teer gewonnenen Produkte (Phenol,

Kresol, Naphtol) erhalten. Unter den gebräuchlichen organischen Entwicklern wird nur die Pyrogallussäure aus einem Naturprodukte, nämlich durch Erhitzen der Gallussäure gewonnen, und zwar nur wegen der billigeren Herstellungsweise; denn man könnte auch diese auf künstlichem Wege, vom Steinkohlenteer ausgehend, herstellen.

Alle organischen Entwickler sind reduzierende Substanzen, leicht oxydierbar und zersetzen sich daher schnell an der Luft. Da jedoch die reduzierende Kraft bei den einzelnen dieser Substanzen verschieden ist, so ist auch deren Veränderlichkeitsgrad ein verschiedener. Einige davon, wie das Paramidophenol, zersetzen sich selbst in festem Zustande, wenn sie nicht in sauerstofffreien Räumen aufbewahrt werden. Andere wieder, wie das Hydrochinon, halten sich in verschlossenen Gefässen sehr lange.

Um sich über die Energie der reduzierenden Wirkung eines bestimmten Entwicklers eine Vorstellung zu machen, kann man folgende einfache Methode anwenden. Man setzt zu einer einprozentigen Silbernitratlösung einige Tropfen der wässerigen Entwicklerlösung und beobachtet, nach wie langer Zeit die Flüssigkeit sich zu trüben anfängt. Je schneller die Trübung eintritt, desto energischer ist der Entwickler. Die Trübung entsteht infolge der Bildung von metallischem Silber oder von unlöslichen Silberverbindungen, durch die von dem Entwickler auf das Silbernitrat ausgeübte reduzierende Wirkung.

Bei den Versuchen muss man alle zu untersuchenden Entwickler in gleicher Konzentration bei stets gleicher Tropfenanzahl anwenden und immer gleiche Menge Silbernitratlösung nehmen. Man wird dabei beobachten, dass das Diamidophenol (Amidol) das Silbernitrat am schnellsten zersetzt.

Es ist auch wichtig, die Farbe des Niederschlages zu beobachten, welche niemals rein schwarz ist, sondern von braun bis graublau und hellgrau variiert.

Wodurch ist nun dieser Farbenunterschied veranlasst?

Verändert 1. das in allen diesen Niederschlägen in reinem, metallischem Zustande vorhandene Silber etwa durch verschiedene molekulare Gruppierungen seine Farbe; oder rührt 2. die Farbenverschiedenheit davon her, dass der Niederschlag, wenn er auch aus reinem Silber besteht, mit kleinen Quantitäten eines Oxydationsproduktes des Entwicklers kombiniert oder gemischt ist? Die Untersuchungen Carey Leas, welcher bei Benutzung von Eisensalzen als Re-

duktionsmittel, unter verschiedenen Verhältnissen oder durch verschiedene spezielle Behandlungsarten des Silbers, dieses Silber in ganz verschiedenen Färbungen (Kupferrot, Goldgelb, Blau u. s. w.) erhielt, würden beweisen, dass die erstere Ansicht nicht unbegründet ist.

Auf der anderen Seite würden die Versuche Liesegangs beweisen, dass die auf Bromsilbergelatineplatten entwickelten Bilder Spuren von Oxydationsprodukten des Entwicklers, ob mechanisch oder in Verbindung, lässt sich nicht sagen, festhalten und dass deshalb diesen mit dem Silber gemischten oder verbundenen Oxydationsprodukten die Farbenverschiedenheit des Silberniederschlages zuzuschreiben sei.

Wir sind jedoch der Ansicht, dass hauptsächlich der verschiedene Molekularzustand des durch Reduktion der Silberverbindungen mit verschiedenen Reduktionsmitteln erhaltenen Silbers auf die Farbe desselben Einfluss hat; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass auch die, zugleich mit dem Silber sich niederschlagenden Spuren von Oxydationsprodukten des Entwicklers die Farbe dieses Niederschlages beeinflussen können.

Wie dem nun auch sein mag, es ist einem jeden, der seine Platten mit verschiedenen Entwicklern entwickelt hat, bekannt, dass die Farbe des Bildes je nach dem verwendeten Entwickler wesentlich verschieden ist, so dass man mit einigen fast schwarze, mit anderen dagegen blaugraue oder anders gefärbte Negative erhält, bei denen das Licht leichter durchdringt und welche infolgedessen ein schnelleres Kopieren ermöglichen.

Das Wichtigste, was man zu berücksichtigen hat, ist, dass die Energie eines Entwicklers nichts mit der Intensität und mit der Dichtigkeit des Bildes zu tun hat. Beispielsweise weisen wir auf die Tatsache hin, dass das Diamidophenol einer der energischsten organischen Entwickler, welche man kennt, viel schwächere Bilder liefert als das Hydrochinon, welches weit weniger energisch ist. Vergleicht man nun zwei mit gleicher Plattensorte und unter allgemein gleichen Aufnahmebedingungen erhaltenen Negative, von welchen das eine mit Diamidophenol, das andere mit Hydrochinon gleich lange entwickelt wurde, so wird man bei genauer Prüfung finden, dass die Details entweder in beiden Platten gleich, oder in der ersten zahlreicher sind, während die Intensität des Bildes in den Lichtern bei der zweiten Platte weit grösser

ist, so dass die mit der ersten Platte erhaltenen positiven Drucke weniger effektvoll sind, während die von der zweiten Platte kopierten Bilder ein wenig zu hart, d. h. zu kontrastreich ausfallen. Die Energie eines Entwicklers kann nach der, zum Erscheinen des Bildes benötigten Zeitdauer geschätzt werden.

Allerdings kann man durch Anpassung der Belichtung an die Energie des Entwicklers, durch rationelle Entwicklung und durch Herstellung von Entwicklern nach gründlich studierten Vorschriften die Eigenschaften der verschiedenen Entwickler modifizieren. Wir glauben jedoch, dass man mit einer guten Mischung von zwei Entwicklern mit entgegengesetzten Eigenschaften am besten zu tadellosen Negativen gelangt.

Heutigen Tages kennt man zahlreiche organische Entwickler, welche alljährlich durch neue vermehrt werden. Dieses verdankt man den Studien der Gebrüder Lumière und Dr. Andresen, welche ziemlich sicher feststellen konnten, unter welchen chemischen Bedingungen eine organische Verbindung im stande ist, einen für die Bromsilber-Gelatine-Emulsion geeigneten Entwickler zu liefern. An dieser Stelle wollen wir einiges für die Kenntnis der chemischen Beschaffenheit einiger Teerderivate Wichtiges erwähnen.

Im I. Kapitel hatten wir Gelegenheit, auf die unendlich grosse Zahl von organischen Verbindungen hinzuweisen, welche hauptsächlich der merkwürdigen Eigenschaft des Kohlenstoffes zuzuschreiben ist, mit den Elementen Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff (ausnahmsweise auch mit dem Schwefel, dem Phosphor und mit einigen anderen), verschiedene Körper zu erzeugen, und zwar nicht allein, indem er sich mit denselben in verschiedenen Verhältnissen, sondern auch in verschiedener Art verbindet. Bei Angabe der Formeln von organischen Verbindungen ist es daher erforderlich, ausser den Symbolen der einzelnen Elemente mit den Zahlen, welche die Anzahl der Atome angeben, auch die Formel, nach welcher die vermutliche Vereinigung der Atome stattfindet, mitzuteilen, da sonst in den meisten Fällen Missverständnisse eintreten würden. So z. B., wenn wir uns der Formel:

$$C_4 H_{10} O$$

bedienen, so kann dieselbe u. a. zwei in physikalischer und chemischer Hinsicht voneinander ganz verschiedene Substanzen

bedeuten, nämlich den Aether, welcher zur Herstellung des Kollodiums dient, und den Butylalkohol, welcher bei viel höherer Temperatur, als das Wasser zum Sieden kommt und bei der Gärung von zuckerhaltigen Substanzen in kleinen Mengen entsteht. Es liesse sich eine grosse Zahl anderer Beispiele anführen. Solche Verbindungen von gleicher prozentualer Zusammensetzung, jedoch von verschiedener Konstitution, nennt man „isomere". Eines der wichtigsten Teerderivate ist das Benzin, welches in der Chemie mit den Namen Benzen oder Benzol bezeichnet wird. Das Benzen ist eine aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Verbindung und entspricht der Formel $C_6 H_6$. Die chemische Konstitution dieser Verbindung muss jedoch in ganz besonderer Weise ausgedrückt werden, und zwar

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ & 1\,C & \\ HC & & 2\,CH \\ HC & & 3\,CH \\ & 4\,C & \\ & H & \end{array}$$

d. h. die in Form eines Sechseckes gruppierten Kohlenstoffatome würden gegenseitig drei von den vier Wertigkeiten, welche der Kohlenstoff besitzt, austauschen; eine Kohlenstoff-Wertigkeit dient dazu, 1 Atom Wasserstoff an jedem Atom Kohlenstoff festzuhalten. Vom Benzin leiten sich sehr zahlreiche andere Verbindungen ab, die man aromatische Verbindungen nennt, und zu welchen auch die meisten Entwickler gehören.

Alle Derivate erhält man, indem man ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Atomgruppen oder durch Radikale substituiert (wie man chemisch sich ausdrückt). Ersetzt man nur ein Wasserstoffatom durch eine bestimmte Gruppe, so kann nur eine Verbindung entstehen; ersetzt man aber zwei Wasserstoffatome durch zwei gleiche oder verschiedene Gruppen, so kann man mehr isomere Verbindungen, welche sich durch die Stellung dieser Gruppen voneinander unterscheiden, erhalten.

Betrachten wir zunächst die Substitution eines Atomes Wasserstoff durch eine Gruppe OH, welche man Hydroxyl nennt. Die einzige Verbindung, welche sich davon ableitet, hat die folgende Formel:

1 COH
HC 2 CH
HC 3 CH
4 CH

Diese Verbindung trägt den Namen Phenol oder den weniger genauen, Karbolsäure. Substituiert man jedoch anstatt nur eines, zwei Wasserstoffatome durch zwei OH-Gruppen, so kann man, je nachdem man diese in den Stellungen 1—2, 1—3 oder 1—4 einsetzt, drei verschiedene Verbindungen erhalten. Die Formeln sind folgende:

1 COH
HC 2 COH
HC CH
CH

Orthodioxybenzol
(Brenzkatechin)

1 COH
HC CH
HC 3 COH
CH

Metadioxybenzol
(Resorcin)

1 COH
HC CH
HC CH
4 COH

Paradioxybenzol
(Hydrochinon)

Um diese Verbindungen, welche durch Substitution der Gruppen in den verschiedenen Stellungen entstehen, voneinander zu unterscheiden, nennt man sie: ortho, wenn die Substitution in der Stellung 1—2, meta bei 1—3 und para bei 1—4 vorgenommen wird.

Von den genannten Verbindungen sind namentlich das Orthodioxybenzol (Brenzkatechin) und das Paradioxybenzol (Hydrochinon) in der Photographie bekannt. Wer Gelegenheit hatte, mit diesen beiden Entwicklern zu arbeiten, weiss auch, wie verschieden ihre physikalischen Eigenschaften und ihr Verhalten sind. Man wird daher verstehen, welch grossen Einfluss die chemische Zusammensetzung einer Verbindung auf deren Eigenschaften hat; die drei angegebenen Verbindungen besitzen, obgleich sie nicht allein gleiche prozentuale Zusammensetzung, sondern auch gleiche Gruppen enthalten, doch wegen einer, auf den ersten Blick als nebensächlich erscheinenden Disposition der beiden OH-Gruppen, ganz verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften. Das Hydrochinon und das Brenzkatechin sind energische, wenn auch voneinander verschieden wirkende Entwickler, während das Resorcin keine entwickelnden Eigenschaften besitzt und deshalb von den beiden anderen noch mehr verschieden ist. Anstatt in der Benzolgruppe die Wasserstoff-

atome durch OH-Gruppen zu substituieren, kann man sie auch durch andere Gruppen, z. B. durch NH_2, sogen. Amidogene, substituieren. Auf diese Weise bekommt man die Amidoderivate.

Setzt man nur eine einzige NH_2-Gruppe ein, so erhält man das Anilin $C_6H_5NH_2$, welches keine reduzierende Wirkung hat. Setzt man dagegen zwei NH_2-Gruppen ein, so erhält man das Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$, da die Gruppe C_6H_4-Phenylen genannt wird. Nun hat man je nach der Stellung der NH_2-Gruppe: das Ortho-Phenylendiamin, das Meta-Phenylendiamin und das Para-Phenylendiamin:

CNH_2
$HC \quad CNH_2$
$HC \quad CH$
CH
Ortho-Phenylendiamin

CNH_2
$HC \quad CH$
$HC \quad CNH_2$
CH
Meta-Phenylendiamin

CNH_2
$HC \quad CH$
$HC \quad CH$
CNH_2
Para-Phenylendiamin

Sowohl das Ortho-, als das Para-Phenylendiamin sind Entwickler, Meta-Phenylendiamin dagegen nicht.

Man kann sowohl OH-Gruppen, als auch NH_2-Gruppen einsetzen, um auf diese Weise die Amido-Oxybenzole zu erhalten, welche gewöhnlich Amido-Phenole genannt werden; photographisch wichtig sind darunter das Para-Amidophenol und das Diamidophenol, welche folgenden Formeln entsprechen:

1 COH
$HC \quad CH$
$HC \quad CH$
4 CNH_2
Para-Amidophenol

1 CNH_2
$HC \quad$ 2 COH
$HC \quad CH$
4 CNH_2
Diamidophenol

Anstatt die Wasserstoffatome durch relativ einfache Gruppen, OH und NH_2, zu ersetzen, könnte man dieselben durch Gruppenkomplexe ersetzen; auch kann man in der Gruppe NH_2 eines oder beide Wasserstoffatome durch andere Radikale ersetzen und dadurch viele andere Verbindungen erhalten. Sämtliche angegebenen Substitutionen erreicht man mit Hilfe von mehr oder weniger komplizierten chemischen Reaktionen, sie bilden den Stoff zu der organischen Chemie und auf diese verweisen wir den Leser, der sich mit dem

Gegenstand eingehender befassen will. Bei der Besprechung der einzelnen wichtigsten Entwickler werden wir die Herstellungsmethode einiger von ihnen angeben und auch zeigen, wie die Substitutionsprodukte zu erhalten sind.

Nach dem Gesagten können wir uns jetzt eine ziemlich deutliche Vorstellung über den Charakter der chemischen Konstitution einer gegebenen organischen Verbindung machen, welchem dieselbe entsprechen muss, damit diese als Entwickler eines latenten photographischen Bildes benutzt werden kann. Die Gebrüder Lumière, welche sich zuerst mit dieser wichtigen Frage befasst haben, sind nach vielen Untersuchungen zu folgenden Schlüssen gekommen:

1. Die organischen Körper, welche als Entwickler wirken können, gehören alle der aromatischen Reihe an; sie sind daher alle mehr oder weniger direkte Abkömmlinge des Benzols.

2. Damit ein aromatischer Abkömmling als Entwickler wirken kann, muss er mindestens, entweder zwei Hydroxylgruppen (OH) oder zwei Amidogruppen (NH_2) oder eine Hydroxyl- und eine Amidogengruppe, direkt in den Benzinkern eingesetzt, enthalten.

3. Die entwickelnden Eigenschaften sind bemerkbarer bei den Verbindungen, welche derartige Gruppen in der Parastellung enthalten.

4. Eine grössere Anzahl von Hydroxyl- und Amidogengruppen in dem Molekül, hat auf die entwickelnde Kraft keinen Einfluss. (Unsere Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass ein Entwickler mit einer grösseren Anzahl Amidogengruppen für die Entwicklung ohne Alkali geeigneter ist[1]).

5. Die angegebenen Regeln gelten auch bei einem komplizierteren Molekül, welches zwei oder mehrere Benzolkerne enthält (z. B. die Naphtalinderivate[2])) unter der Bedingung

---

1) Diese Behauptung wurde dann, in der am Ende dieses Kapitels veröffentlichten Studie von den Herren Lumière und Seyewetz selbst bestätigt.

2) Das Naphtalin kann als Resultat einer Vereinigung von zwei Benzolkernen angesehen werden, demselben entspricht folgende chemische Zusammensetzung:

```
      CH  CH
HC  /  \C/  \  CH
HC  \   |C   /  CH.
      CH  CH
```

jedoch, dass die Hydroxyl- und Amidogengruppen in denselben Kern eingesetzt sind.

6. Substituiert man die Gruppen NH_2 und OH in irgend einer Weise, so werden die hervorrufenden Eigenschaften sofort aufgehoben, wenn nicht wenigstens zwei solcher Gruppen in dem Molekül unverändert zurückbleiben.

7. Die Substitution des Wasserstoffes in der CH-Gruppe scheint auf die Entwicklungsfähigkeit der Verbindung keinen Einfluss zu haben.

In Ergänzung zu den Untersuchungen Lumières stellte Dr. Andresen, eine Autorität auf diesem Gebiete, einige andere Gesetze auf, wovon die wichtigsten die folgenden sind:

1. Der Metastellung der OH- und NH_2-Gruppen entspricht nie eine Verbindung mit entwickelnden Eigenschaften.

Die Substitution eines Atoms Wasserstoff in der NH_2-Gruppe zerstört nicht immer die entwickelnde Kraft. (Dieses Gesetz steht mit dem in Punkt 6 von Lumière angegebenen nicht im Einklange.)

3. Durch Substitution des Wasserstoffes der NH_2-Gruppe durch Kohlenwasserstoffrückstände aus der fetten Reihe kann die entwickelnde Kraft erhöht werden.

4. Hat man in der Benzolkette mehr als zwei OH- und NH_2-Gruppen, so wird auch dadurch die entwickelnde Kraft erhöht.

5. Die Gruppen $CO \cdot OH$ und SO_2HO schwächen dagegen die entwickelnde Kraft.

6. Das Hydroxylamin $\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ OH \end{matrix}$ und das Diamin $\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ wirken als Entwickler, da sie als Resultat einer Kombination von zwei wirksamen Gruppen ausserhalb der aromatischen Kette angesehen werden können[1]).

7. Das Phenylhydroxylamin und das Phenylhydrazin bilden keine Ausnahme; sie leiten sich von dem Hydroxylamin, bezw. von dem Diamin ab, welchem Umstande sie ihre entwickelnde Kraft verdanken.

Dr. Andresen machte auch andere sehr interessante Untersuchungen, indem er die entwickelnde Kraft einiger der

---

1) Die Entwicklungsfähigkeit scheint daher nicht ausschliesslich den aromatischen Gruppen zuzukommen, wie es nach dem Gesetz 1 von Lumière sein müsste.

hauptsächlichsten Entwickler von analoger chemischer Konstitution miteinander verglich. Er setzte mit Pyrokatechin, Hydrochinon, Orthoamidophenol und Paramidophenol Lösungen mit gleichen Mengen von Natrium- und Kaliumsulfit an; von jedem Entwickler nahm er eine, 1 g Benzol entsprechende Menge, d. h. 1,4 g Hydrochinon und Pyrokatechin, 1,4 g von Orthoamidophenol und Paramidophenol und 1,62 g von Pyrogallol u. s. w. Er liess jede einzelne dieser Lösungen auf einen Ueberschuss von gefälltem und gewaschenem Bromsilber wirken und ermittelte dann das, durch die Einwirkung der verschiedenen Entwickler reduzierte Silber; er fand dabei, dass die angegebenen Entwicklermengen folgende Gewichtsmengen Bromsilber reduzieren:

Pyrokatechin	4,62 g,
Hydrochinon	10,46 „
Orthoamidophenol	1,74 „
Paramidophenol	9,36 „

Diese Gewichte stellten nach Dr. Andresens Ansicht die relative entwickelnde Kraft der einzelnen Entwickler vor, welche wir als Entwicklungskapazität bezeichnen wollen. Entwickelt man eine belichtete Bromsilbergelatineplatte mit einem Orthoamidophenol-Entwickler, so bekommt man ein in den Schatten gut detailliertes Negativ (wie mit jedem guten Entwickler), welches jedoch in den Lichtern sehr wenig gedeckt, d. h. sehr schwach ist; das Paramidophenol liefert dagegen ein intensives Bild. Ein gewöhnlicher Entwickler in starker Verdünnung würde ebenfalls schwach gedeckte Bilder liefern. Eine andere, vielfach vorgezogene Methode, die reduzierende Kraft verschiedener Entwickler zu bestimmen, besteht nach Reeb darin, dass man aus einer wässerigen Lösung von Silbernitrat 1 : 30 das Silber durch eine angemessene Quantität Aetznatron als Silberoxyd ausfällt, dasselbe gut auswäscht und dasselbe in 50 ccm einer zehnprozentigen Lösung von kristallisiertem Natriumsulfit auflöst. Zu dieser Lösung setzt man allmählich eine einprozentige Normallösung des betreffenden Entwicklers so lange zu, bis das Filtrat auf Zusatz einiger Tropfen Entwickler keine Trübung mehr zeigt.

Es geht daraus hervor, dass die zur Erzielung einer, hinsichtlich der Lichtpartieen genügenden Intensität der Bilder erforderlichen Entwicklermenge in einem relativen Verhältnis zu der reduzierenden Kraft des verwendeten Entwicklers stehen muss. Dr. Andresen konstatierte, dass die reduzierende Kraft

des Orthoamidophenols, durch Zusatz einer Metyl-(CH_3)-Gruppe, wodurch das Methylorthoamidophenol entsteht, auf 5,9 g erhöht wird.

Wir bemerken jedoch, dass in der Praxis nicht allein die reduzierende Kraft eines Entwicklers, sondern auch die Dichtigkeit des von den verschiedenen Entwicklern reduzierten Silbers, welche Dichte, wie aus dem Vorstehenden bekannt, bei Verwendung der einzelnen Entwickler sehr verschieden ist, berücksichtigt werden muss. Das beachtet Dr. Andresen nicht, uns erscheint jedoch dieser Umstand sehr wichtig, weil z. B. das Paramidophenol eine um Weniges geringere reduzierende Kraft besitzt als das Hydrochinon, jedoch stets Negative liefert, welche, wie Andresen meint, allerdings gut gedeckt sind, dabei aber bedeutend weniger dichte Lichter als die mit Hydrochinon entwickelten besitzen. Bei der Herstellung von Entwicklerlösungen muss man ausser der reduzierenden Kraft auch diesem Umstande Rechnung tragen. Dr. Andresen wandte ausserdem für alle Entwickler dieselbe Zusammensetzung der Lösung an; in der Praxis muss man dagegen die Zusammensetzung der Lösung nach den Eigenschaften und den Anforderungen, welche das verwendete Entwicklungsmittel an dieselbe stellt, modifizieren. Man gelangt dadurch zu Resultaten, welche nicht vollkommen mit denen übereinstimmen, welche man unter Berücksichtigung der reduzierenden Kraft allein erwarten konnte. Ausserdem bedenke man, dass Dr. Andresen unter solchen Umständen arbeitete, welche von denen der Praxis nicht wenig verschieden sind. In der Praxis hat man das gereifte Bromsilber (in Gegenwart von Gelatine), welches mit einem Ueberschuss von Entwicklerlösung in Berührung kommt. Dr. Andresen benutzte dagegen bei den genannten Versuchen den Entwickler in Gegenwart von überschüssigem, reinem, nicht gereiftem Bromsilber. Die Resultate sind daher zwar sehr interessant, für die Praxis haben sie jedoch nur einen relativen Wert.

Bei einem Entwicklungsbade muss man, wir wiederholen es, die drei Eigenschaften: reduzierende Kraft, Schnelligkeit der Reduktion und Dichte des dabei entstehenden Bildes gut voneinander getrennt halten. Diese drei Eigenschaften dürfen unter keinen Umständen miteinander verwechselt werden und hängen teilweise, wie wir gesehen haben, vom Entwicklungsmittel, teilweise jedoch — und zwar was die Schnelligkeit der Reduktion anlangt — von der Zusammensetzung der

Lösung ab, wie wir es in den späteren Kapiteln sehen werden.

Die Dichtigkeit des Bildes, oder, wie man zu sagen pflegt, die Deckkraft des Entwicklers, kann teilweise von der reduzierenden Kraft des Entwicklers (siehe Dr. Andresens Versuche) abhängen; der Behauptung Hübls, dass die Dichtigkeit des Bildes hauptsächlich von der reduzierenden Kraft des Entwicklers abhängig sei, kann man jedoch nicht zustimmen. In der Tat liefern Paramidophenol und Hydrochinon, welche, wie gesagt, fast gleiche reduzierende Kraft besitzen, Bilder von sehr verschiedener Dichtigkeit.

Man muss ferner noch berücksichtigen, dass sämtliche Oxydationsprodukte des organischen Entwicklers, welche durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft oder infolge der entwickelnden Wirkung derselben entstehen, mehr oder weniger stark braun gefärbt sind und auf die Entwicklung des Bildes verzögernd wirken. Aus diesem Grunde, und auch weil in der Entwicklerlösung allmählich eine zu grosse Quantität Bromalkali entsteht, wird vielfach zu dem frischen etwas alter gebrauchter Entwickler zugesetzt, um die Energie desselben zu mässigen; dieses Verfahren möchten wir jedoch nicht besonders empfehlen.

Dr. Andresen machte im Jahre 1889 („Photogr. Korresp.", Nr. 5) sehr interessante Mitteilungen über die Möglichkeit, ein latentes Bild mit Wasserstoffsuperoxyd ($H_2 O_2$) zu entwickeln. Dr. Andresen erklärt die entwickelnde Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes dadurch, dass er dasselbe als die Verbindung von zwei Hydroxylen $\begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix}$ ansieht.

Bei dem Hydrochinon befinden sich die beiden Hydroxylgruppen in der Benzingruppe in der Parastellung; bei dem Wasserstoffsuperoxyd dagegen, direkt miteinander verbunden. Dr. Andresen betrachtet die Konstitution des Wasserstoffsuperoxydes als analog mit der des Hydroxylamins $\begin{matrix} OH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ und des Diamins $\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ welche auch entwickelnde Eigenschaften besitzen. Eine 30prozentige Wasserstoffsuperoxydlösung mit 5 Prozent Aetznatronzusatz und drei Tropfen zehnprozentiger Bromkalilösung stellt einen guten, schleierlos arbeitenden Entwickler

vor. Wir konstatierten jedoch, dass selbst eine 0,5prozentige Wasserstoffsuperoxydlösung (durch volumetrische Analyse mit hypermangansaurem Kali ermittelt) und mit nur 2 Prozent Aetznatronzusatz noch einen guten Entwickler gibt. Das Natriumperoxyd (Na_2O_2) verhält sich ebenso wie das Wasserstoffsuperoxyd, weil man annehmen kann, dass bei der Auflösung desselben Wasserstoffsuperoxyd entsteht; das Natriumperoxyd wird in siebenprozentiger Lösung mit einigen Tropfen Bromkalilösung verwendet. Unseres Erachtens entspricht die Reaktion bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Bromsilber}}{2\,AgBr} + \underset{\text{Wasserstoff-superoxyd}}{H_2O_2} + \underset{\text{Aetznatron}}{2\,NaOH}$$

$$= \underset{\text{Bromnatrium}}{2\,NaBr} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Silber}}{Ag_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O_2}.$$

Bei der Entwicklung entsteht Sauerstoff, den man ganz deutlich wahrnimmt, und welcher, wie wir es konstatierten, Blasen in der Schicht hervorrufen kann. Das Wasserstoffsuperoxyd, welches infolge seines Bestrebens, seinen Sauerstoff in Verbindung mit anderem Sauerstoff in Freiheit zu setzen, ein energisches Oxydationsmittel ist, wirkt nicht allein auf belichtetes Bromsilber, sondern auch auf andere Körper reduzierend. Praktisch wichtiger erscheint eine andere, ebenfalls von Dr. Andresen entdeckte Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxydes. Lässt man nämlich eine mit Salzsäure schwach angesäuerte Wasserstoffsuperoxydlösung auf ein fertiges Negativ einwirken, so werden die aus Silber bestehenden Bildstellen und die Gelatine da, wo sich Silber befindet, aufgelöst, so dass zum Schlusse nur noch ein aus Gelatine bestehendes Positiv zurückbleibt. Nach unseren Versuchen gelingt dieser Versuch jedoch am besten, wenn man an Stelle der Salzsäure Schwefelsäure zum Ansäuern des Wasserstoffsuperoxydes in ein- bis zweiprozentiger Lösung verwendet.

Unsere allgemeinen Ausführungen über die organischen Entwickler schliessen wir unter Hinweis auf die von Lumière und Seyewetz 1904 veröffentlichten Schlussbemerkungen über die ohne Alkalizusatz wirkenden Entwicklersubstanzen. Diese Bemerkungen sind folgende:

1. Damit eine Substanz im stande ist, ohne Alkalizusatz, sondern nur in Gegenwart von Alkalisulfit das latente Bild zu entwickeln, genügt es, dass dieselbe einen einzigen Entwicklerbestandteil besitzt, dessen eine Gruppe eine Amidogen-

gruppe sein muss. Diese kann substituiert werden oder nicht: nur darf der basische Charakter der Amidogruppe nicht beeinträchtigt werden. Es ist ferner erforderlich, dass die Substanz in Alkalisulfit genügend löslich ist.

2. Enthält die Substanz einen Entwicklerbestandteil oder zwei, jedoch ohne Amidogengruppen, so ist deren Eigenschaft, ohne Alkali zu entwickeln, besonders im letzteren Falle, für den praktischen Gebrauch zu schwach.

3. Die reduzierende Kraft ist erheblich stärker, wenn zwei Entwicklerbestandteile vorhanden sind, welche zwei Amidogengruppen enthalten. Der Entwickler kann in diesem Falle ohne Alkali praktisch verwendet werden.

4. Die reduzierende Kraft wird auch dann erhöht, allerdings in geringerem Grade, als im vorhergehenden Falle, wenn der basische Bestandteil oder die basischen Bestandteile des Entwicklers mit den Hydroxylen einer, mit entwickelnden Eigenschaften versehenen Phenolverbindung, Salze bilden. Auch in diesem Falle ist der Entwickler ohne Alkalizusatz praktisch verwendbar.

5. Die Salzbildung der basischen Bestandteile eines Entwicklers, durch Verbindung mit den Hydroxylen einer nicht mit entwickelnden Eigenschaften versehenen Phenolverbindung, oder die Salzbildung eines Phenolentwicklers mit einem aromatischen Amine ohne entwickelnde Eigenschaften, lieferte in keinem Falle Verbindungen, deren Verwendung ohne Alkali praktisch möglich ist.

XXXI. Kapitel.

Natriumsulfit und Bisulfite.

Wichtigkeit der Verwendung von Natriumsulfit zur Konservierung der alkalischen Entwicklerlösungen. — Erleichternde Wirkung des Natriumsulfites bei der Entwicklung. — Wahrscheinliche Ursachen, auf welchen diese Wirkung beruht. — Schädliche Wirkung eines zu grossen Natriumsulfit-Ueberschusses. — Eigenschaften des Natriumsulfites. — Fabrikmässige Herstellungsweise. — Herstellung des trockenen Natriumsulfites. — Veränderungen des Sulfites an der Luft. — Schädliche Wirkung des Sulfates. — Trockenes Natriumsulfit. — Aufbewahrung der Natriumsulfitlösungen. — Saure Sulfite oder Bisulfite. — Zusammensetzung, Eigenschaften und Aufbewahrung.

Die reduzierende Wirkung der alkalischen Entwickler auf die Bromsilber-Gelatineplatten tritt in sauren oder neutralen

Flüssigkeiten fast gar nicht zu tage; nur in einer Lösung eines Alkalis oder eines Salzes mit rein alkalischer Reaktion kann der Entwickler seine Wirkung ausüben.

Der Gebrauch von Natriumsulfit ist bei sämtlichen, mit alkalischen Entwicklungsmitteln angesetzten Entwicklerlösungen von grosser Wichtigkeit. Bei einigen Entwicklern, besonders bei dem Diamidophenol, genügt der einfache Zusatz von Natriumsulfit (welches alkalische Reaktion zeigt), um einen energischen Entwickler zu erhalten; bei anderen ist, wie wir sehen werden, ein Zusatz von kohlensauren Alkalien oder Alkalihydraten erforderlich. Der Zusatz von Natriumsulfit hat den Zweck, die schnelle Oxydation des Entwicklers an der Luft zu verhindern. Die Entwicklerlösungen, besonders die alkalischen, absorbieren schnell den Sauerstoff aus der Luft und verlieren dadurch ihre Energie, indem sie sich auch gleichzeitig mehr oder weniger braun färben. Der Zusatz von Natriumsulfit verzögert die oxydierende Wirkung des Sauerstoffes; da nun das Natriumsulfit, wie überhaupt alle Sulfite, stark reduzierend wirkt, und durch den Sauerstoff der Luft oxydiert werden kann (allerdings viel langsamer als die organischen Entwickler), so schützt es in beträchtlichem Grade die Entwicklerlösungen vor dem Einflusse der Luft. Der in einem Reduktionsmittel, wie es die Lösung von Natriumsulfit ist, gelöste Entwickler ist der oxydierenden Wirkung der Luft in viel geringerem Grade unterworfen und ist mithin auch haltbarer. Der Natriumsulfitzusatz wirkt nicht allein als Schutzmittel der organischen Entwickler, sondern besitzt auch die wichtige Eigenschaft, die entwickelnde Wirkung der Entwickler zu unterstützen, was unseres Erachtens wie folgt begründet ist:

1. Durch seinen alkalischen Charakter. In der Tat zeigt selbst das reinste Natriumsulfit auf Lackmuspapier deutliche alkalische Reaktion; dieser alkalische Charakter, welcher sich der Entwickerlösung mitteilt, genügt in den meisten Fällen allerdings nicht, um einen hinreichend energischen Entwickler zu erhalten; er trägt aber jedenfalls mit den anderen vorhandenen alkalischen Substanzen zur Erhöhung des alkalischen Charakters des Bades bei.

2. Durch seine reduzierende Wirkung. Das Natriumsulfit besitzt, wie gesagt, eine ziemlich energische reduzierende Wirkung. Diese reduzierende Wirkung reicht jedoch nicht aus, um in bemerkbarem Grade das belichtete Bromsilber zu zersetzen, aber jedenfalls erhöht diese reduzierende Wirkung

in Verbindung mit der des Entwicklers die entwickelnde Kraft der Entwicklerlösung. Diese Tatsache, auf welche wir schon vor Jahren hingewiesen hatten, wurde 1898 von Dr. Andresen bestätigt, indem er feststellte, dass die reduzierende Kraft eines Entwicklers (siehe das vorhergehende Kapitel) in alkalischer Lösung ohne Zusatz von Natriumsulfit merklich vermindert wird. So z. B. würde die Wirkung des Paramidophenols, dessen reduzierende Kraft 9,36 beträgt, ohne Sulfitzusatz auf 2,4 herabgesetzt werden. Daraus geht hervor, wie wichtig der Sulfitzusatz zur Erhöhung der reduzierenden Wirkung eines Entwicklers ist. Bei manchen Entwicklern (z. B. bei dem Hydrochinon) kann man die Ansicht von Dr. Bogisch teilen, dass das Sulfit das Bestreben hat, aus dem Oxydationsprodukte den ursprünglichen Körper wieder herzustellen (aus dem Chinon das Hydrochinon).

3. Durch seine Fähigkeit, Bromsilber aufzulösen. Es ist in der Tat bekannt, dass die lösende Wirkung des Natriumsulfites auf das Bromsilber eine ziemlich beträchtliche ist. Eine Bromsilber-Gelatineplatte wird in einer gesättigten Natriumsulfitlösung in einigen Stunden fixiert. Wenn nun die Substanz, auf welche der organische Entwickler wirken soll, d. h. auf das Bromsilber, in dem der Entwickler löslich ist, so ist es klar, dass dadurch die Reduktion erleichtert wird. Die lösende Wirkung des Sulfites auf das Bromsilber darf jedoch nicht als ein einfacher Vorgang angesehen werden. Es handelt sich wahrscheinlich um eine doppelte Zersetzung und darauffolgende Auflösung, nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Bromsilber}}{2\,AgBr} + \underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} = \underset{\text{Natriumbromid}}{2\,NaBr} + \underset{\text{Silbersulfit}}{Ag_2SO_3}$$

Es entsteht somit Natriumbromid und Silbersulfit, welch letzteres mit dem überschüssigen Natriumsulfit ein lösliches Silber-Doppelsulfit bildet.

Auf eine interessante Erscheinung machte Dr. König 1903 aufmerksam. Das Natriumsulfit, welches, allein gebraucht, eine beträchtliche lösende Wirkung auf das Bromsilber und besonders auf das Chlorsilber ausübt, verliert diese Eigenschaft, wenn es mit Natriumchlorid gemischt wird, bedeutend. Diese Eigenschaft kann unter anderm bei langsam arbeitenden Entwicklern vorteilhaft benutzt werden, um die lösende Wirkung des Sulfites bei der relativ langen Entwicklungszeit, welche schädlich wirken würde, zu vermindern.

Ein weiterer Vorteil der Gegenwart des Sulfites in den Entwicklerlösungen besteht nach neueren Untersuchungen Dr. Lüppo-Cramers darin, dass es die gerbende Wirkung der Oxydationsprodukte einiger Entwickler (z. B. Metol, Paraamidophenol, Hydrochinon u. s. w.) auf die Gelatine vermindert. Die gerbende Wirkung würde das Eindringen der Entwicklerflüssigkeit in die Schicht erschweren. Die Gegenwart von Sulfit hat auch auf die Farbe des Silberniederschlages einen günstigen Einfluss, indem diese einen mehr grauen oder schwarzen Ton, anstatt eines grünlichen annimmt.

Aus den angegebenen Gründen geht die günstige Wirkung des Sulfites bei der Entwicklung hervor. Wenn dieses Salz jedoch, in der richtigen Menge angewendet, günstig wirkt, so kann ein starker Ueberschuss schädlich sein; die Energie des Entwicklers nimmt dabei eher ab als zu und die Bilder werden weniger kräftig. Dies liegt wahrscheinlich daran, weil durch die in diesem Falle relativ bemerkenswerte lösende Wirkung des Sulfites ein kleiner Teil des Bromsilbers vor der Reduktion aufgelöst wird. Es kann auch sein, dass die überwiegend reduzierende Wirkung des Sulfites einerseits die Oxydation des Entwicklers durch die Luft bedeutend verzögert und infolgedessen die Entwicklerlösung haltbarer gemacht wird, anderseits aber auch, dass die Oxydierung des Entwicklers durch das Brom des Bromsilbers verhindert wird, wodurch eine Störung in der Entwicklung des Bildes eintritt.

Diese erhöhte Schwierigkeit einer vollkommenen Reduktion des Bromsilbers in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Sulfit tritt bei einigen Entwicklern deutlicher zu Tage, als bei anderen; so liefert z. B. das Diamidophenol in Gegenwart einer grossen Quantität Sulfit flaue Bilder, während bei Anwendung einer beschränkten Quantität Sulfit die Bilder viel kräftiger werden. Viele Misserfolge beim Gebrauche von Diamidophenol sind wahrscheinlich durch einen zu grossen Sulfitzusatz verursacht.

Andere Entwickler, z. B. das Hydrochinon, sind dagegen für die nachteilige Wirkung eines grossen Ueberschusses von Sulfit weniger empfindlich. Aus diesem Grunde und auch weil die Menge des zu verwendenden Sulfites von der grösseren oder geringeren Oxydationsfähigkeit des Entwicklungsmittels an der Luft abhängt, kann man die, einem Liter Entwickler zuzusetzende Menge Sulfit nicht ein für alle Mal bestimmen. Dieselbe kann im allgemeinen von 30 bis 100 g kristallisierten

Sulfites pro Liter Entwicklerlösung variieren. Bei den mit kaustischen Alkalien bereiteten Lösungen, welche, wie wir sehen werden, eine grössere Neigung zur Oxydation haben, muss die Sulfitmenge entsprechend grösser sein.

Das Natriumsulfit bildet eine in Wasser leicht lösliche weisse Substanz in grossen oder kleinen Kristallen oder ist ein trockenes Pulver. Die Sulfite können dadurch leicht erkannt werden, dass sie, sowohl in festem Zustande als auch in gesättigter Lösung bei Zusatz von einigen Tropfen Salz- oder Schwefelsäure unter Aufbrausen ein, durch seinen unangenehmen, stechenden Geruch bekanntes Gas, die schweflige Säure entwickeln, wie solches bei Verbrennung von Schwefel entsteht. Die gewöhnliche fabrikmässige Herstellungsmethode desselben besteht darin, dass man in eine gesättigte Lösung von Natriumkarbonat einen Strom von schwefliger Säure (welche entweder durch Verbrennung von Schwefel oder allgemeiner durch Rösten von Schwefelkiesen, welche aus Schwefeleisen bestehen) erzeugt wird, leitet, wodurch Natriumsulfit unter Entwicklung von Kohlensäure entsteht. Durch Verdunstung der Lösung erhält man das kristallisierte Salz.

Das kristallisierte Natriumsulfit hat die chemische Formel $Na_2SO_3 + 5H_2O$, es enthält daher eine beträchtliche Menge Kristallwasser, d. h. genau 50 Prozent. Durch Erhitzen wird das Kristallwasser ausgetrieben, und man erhält dadurch das trockene oder wasserfreie Natriumsulfit. Wird diese Operation an der Luft vorgenommen, so wird ein Teil des Sulfites zu Natriumsulfat (schwefelsaurem Natron) oxydiert, weshalb das trockene Sulfit, welches man so erhält, unreiner ist. Um diese Oxydation zu verhindern, muss man entweder unter Vermeidung des Luftzutrittes erhitzen (z. B. in einer Stickstoffatmosphäre) oder, was vorteilhafter ist, man stellt dasselbe auf nassem Wege her, indem man eine gesättigte Natriumsulfitlösung (25 Teile kristallisiertes Natriumsulfit in 100 Teilen Wasser) längere Zeit kocht; nach mehrstündigem Kochen und damit verbundener Verdunstung des Wassers setzt sich das reine, wasserfreie Natriumsulfit am Boden ab.

Es ist empfehlenswert, das Natriumsulfit in gut verschlossenen, vollkommen gefüllten Gefässen aufzubewahren, da es sich unter erneutem Luftzutritt durch den Sauerstoff der Luft selbst oxydiert. Die dabei entstehende Reaktion ist die folgende:

$$\underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4}.$$

Das Natriumsulfit, welches eine grössere Menge Natriumsulfat (über 5 Prozent) enthält, ist nicht allein wegen seines geringeren Gehaltes an wirksamer Substanz für unsere Zwecke ungeeignet, sondern sein Gebrauch in den Entwicklungsbädern ist direkt schädlich, weil eine grössere Menge Natriumsulfat als Verzögerer wirkt und den guten Verlauf der Entwicklung beeinträchtigt. Beim Gebrauche von wasserfreiem Natriumsulfit (das jedoch in reinem Zustande sehr schwer zu erhalten ist) benutzt man nur halb so viel als von kristallisiertem Natriumsulfit.

Die Lösungen von Natriumsulfit, welche mittels luftfreien Wassers (durch Kochen) hergestellt sind, halten sich in gut verkorkten und gefüllten Flaschen lange Zeit unverändert; in 100 Teilen Wasser von 15 Grad lösen sich 25 Teile kristallisiertes Natriumsulfit oder die Hälfte wasserfreies Salz. Während von den Verbindungen der schwefligen Säure mit Natron das neutrale, kristallisierte Sulfit für die Entwicklerlösungen vorgezogen wird, bedient man sich dagegen von den Kaliverbindungen mit Vorliebe des Kaliummetabisulfites, auch Kaliumpyrobisulfit genannt, weil dieses die einzige in Kristallform und mithin in reinerem Zustande zu erhaltende Verbindung ist. Das Kaliummetabisulfit hat die Formel $K_2 S_2 O_5$ und ist ein saures Sulfit oder Metabisulfit. Es kann in der Tat als ein Derivat des Kaliumbisulfites angesehen werden, dem das Wasser entzogen wurde.

$$\underset{\text{Kaliumbisulfit}}{2\,KHSO_3} = \underset{\text{Metabisulfit}}{K_2 S_2 O_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2 O}.$$

Da das Metabisulfit ein saures Salz ist, so muss man bei Anwendung desselben zu Entwicklerlösungen an Stelle des Sulfites den Gehalt dieser letzteren an Alkalien erhöhen. Das Metabisulfit eignet sich an Stelle des Natriumsulfites besonders zur Herstellung konzentrierter Entwicklerlösungen. In letzter Zeit haben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld ein Produkt eingeführt, welches in vielen Fällen das Natriumsulfit vorteilhaft zu ersetzen vermag. Dies ist das Acetonsulfit Bayer, welches der chemischen Formel

$$CO(CH_3)_2 \cdot 2\,Na_2 SO_3$$

entspricht.

Ueber die Sulfite und Bisulfite, deren Analyse, Veränderung in trockenem und gelöstem Zustande, ihre Unreinheiten, Verwendung u. s. w., veröffentlichten wir 1904 im „Atelier des Photographen“ und im „Progresso fotografico“ eine lange Studie, die wir hier in den Hauptteilen wiedergeben: Die

beste Methode, die Sulfite und Bisulfite zu analysieren, besteht darin, dass man zu einer etwa einprozentigen, vorher neutralisierten Lösung (wie es bei den Bisulfiten notwendig ist) einen Ueberschuss einer titrierten Jodlösung zusetzt und dann den Jodüberschuss mit einer titrierten Fixiernatronlösung ermittelt.

Das kristallisierte Natriumsulfit kommt nie in absolut reinem Zustande vor. Das beste von uns geprüfte Natriumsulfit enthielt niemals über 90 bis 92 Prozent an eigentlichem kristallisierten Sulfit. Es mag sein, dass das frisch hergestellte Sulfit noch reiner ist. Uns ist es aber nicht gelungen, ein solches zu erhalten. Häufiger sind die Sulfite, welche 60 bis 80 Prozent reines Sulfit enthalten; in einigen seltenen Fällen fanden wir sogar nur 30 Prozent vor. In diesen Fällen handelte es sich jedoch um ein schlechtes Fabrikat mit bedeutendem Ueberschuss an Natriumkarbonat (Soda).

Das wasserfreie Natriumsulfit ist im allgemeinen weniger rein als das kristallisierte; dies kommt von der Oxydation, welcher das Natriumsulfit bei der Wasserentziehung unterworfen ist. Ein wasserfreies Natriumsulfit einer der besten chemischen Fabriken Deutschlands ergab bei der Analyse 55 Prozent Sulfitgehalt. Vergleicht man diesen Gehalt mit dem des kristallisierten Natriumsulfites, welcher 90 Prozent beträgt, zur Hälfte aber aus Wasser besteht, so ergibt sich für das letztere 45 Prozent eigentliches Sulfit, während das wasserfreie 55 Prozent betrug. Theoretisch entsprechen daher ungefähr zwei Teile kristallisiertes Natriumsulfit einem Teil wasserfreiem Natriumsulfit. Das wasserfreie Natriumsulfit unterliegt ausserdem nicht allein bei der Fabrikation, sondern auch bei der Aufbewahrung der Oxydation mehr als das kristallisierte Natriumsulfit, und zwar unseres Erachtens aus zweierlei Gründen: 1. weil die Berührung mit der Luft, infolge der viel feineren Verteilung des wasserfreien Natriumsulfits viel leichter und in viel bedeutenderem Grade stattfinden kann. 2. Weil es sehr geneigt ist, Wasser aufzunehmen. Bei dieser Wasseraufnahme wird Wärme entwickelt, infolge deren die Oxydation erleichtert wird.

In Anbetracht der grossen Bedeutung des Sulfites für die Aufbewahrung und das Verhalten der Entwicklerlösungen, ist es sehr wichtig, ein reines Produkt zu haben. Wenn möglich, nehme man stets das kristallisierte Natriumsulfit anstatt des wasserfreien und wähle man nur das Erzeugnis von guten Fabriken und nur in gut verschlossenen Glasgefässen.

Wir haben für die bessere Aufbewahrung des Sulfites in halb gefüllten Gläsern eine sehr einfache Methode angegeben, welche darin besteht, dass man die Luft durch einen Leuchtgasstrom verdrängt, welche man durch einen bis auf den Boden des Gefässes reichenden Schlauch einströmen lässt und dann das Glas verschliesst. Die Sulfitlösungen halten sich in offenen Schalen, in offenen oder halbgefüllten Gläsern viel schlechter als das feste Produkt. Eine in halbgefüllter Flasche aufbewahrte, fünfprozentige Natriumsulfitlösung enthält z. B. nach fünf Tagen nur mehr die Hälfte Sulfit.

Zum Aufbewahren einer Sulfitlösung ist es erforderlich, solche mit kurz vorher gekochtem und erkaltetem Wasser herzustellen und die Flaschen ganz damit zu füllen und gut zu verkorken. Viel haltbarer als das Natriumsulfit ist das Kaliummetabisulfit. In der Tat müsste dieses Salz theoretisch 57 Prozent an wirksamer Substanz, d. h. an schwefliger Säure (SO_2) enthalten; nach einer Aufbewahrungsdauer von zwei Jahren in halb gefüllten Gefässen haben wir noch einen Gehalt von 55,3 Prozent an schwefliger Säure nachweisen können[1]. Bei der Bestimmung der Schwefelsäure (SO_3) fanden wir nur 0,36 Prozent vor, was darauf hinweist, dass die fehlende schweflige Säure nur zum kleinsten Teile zu SO_3 oxydiert war, während der grösste Teil sich verflüchtigt hatte. In der Tat lässt das Metabisulfit einen deutlichen Geruch nach schwefliger Säure wahrnehmen. Die gute Haltbarkeit ist unserer Meinung nach dem Freiwerden eines kleinen Teiles schwefliger Säure zuzuschreiben, indem die Kristalle darin eingeschlossen und daher vor Luftzutritt geschützt werden.

Die Metabisulfitlösungen verändern sich auch ziemlich schnell, jedoch in geringerem Grade als das Sulfit; auch hier ist wahrscheinlich die geringe Veränderung auf die schwache Entwicklung der schwefligen Säure, welche die Flüssigkeitsoberfläche von der Luft abschliesst, zurückzuführen. Man müsste daher das Metabisulfit in Anbetracht seiner Reinheit und seiner vorzüglichen Haltbarkeit für die Herstellung von Entwicklerlösungen dem Natriumsulfit vorziehen, um so mehr, als es bei gleichem Gehalt an schwefliger Säure kaum teurer ist. Bei dem Ersatz des Natriumsulfits durch Metabisulfit ist etwa ein Teil des letzteren gleichbedeutend drei Teilen des ersteren.

1) Das beste Metabisulfit, welches wir gefunden, ist dasjenige aus der Fabrik von E. de Haën in Seelze (Hannover). Auch der Preis ist ein sehr mässiger (1,20 Mk. pro Kilogramm).

Das einzige Hindernis für die Anwendung des Metabisulfits ist sein saurer Charakter, welcher den Zusatz einer gewissen Quantität von Aetznatron oder Aetzkali nötig macht, um denselben zu neutralisieren. Man kann annehmen, dass, wenn es sich um ein reines Produkt handelt, zur Neutralisation von je 100 Teilen Metabisulfit 36 Teile Aetznatron oder 50 Teile Aetzkali verwendet werden müssen.

Das Natriumbisulfit ($NaHSO_3$) ist schwerer rein zu erhalten und ist bedeutend weniger haltbar als das Kaliummetabisulfit. Bei dem Natronsalz ist die überschüssige schweflige Säure wahrscheinlich viel schwächer gebunden als bei dem Kaliummetabisulfit [1]).

Das Acetonsulfit, bei welchem die wirksame Substanz das Natriumbisulfit ist, besitzt geringere Haltbarkeit.

Die Herren Lumière und Seyewetz haben, von unserer Veröffentlichung ausgehend, ebenfalls die Veränderlichkeit des Natriumsulfits geprüft und bestätigen die grosse Unbeständigkeit der Natriumsulfitlösungen an der Luft; aus ihren Untersuchungen geht hervor, dass die konzentrierten Lösungen viel haltbarer sind als die verdünnten, was auch sehr verständlich ist, weil die Einwirkung der Luft von der Oberfläche der Flüssigkeit ausgeht.

Sie beobachteten ferner, dass die Veränderungen des wasserfreien Natriumsulfits in feuchter Luft schneller vor sich gehe, was unsere Annahme der Erscheinung der Wasseraufnahme bestätigt. Wenn auch aus den Untersuchungen der verschiedenen Autoren der niedrige Gehalt des wasserfreien Natriumsulfits und dessen leichte Veränderung selbst in verschlossenem Glase nicht hervorgehen, so sehen wir uns auf Grund unserer zahlreichen Analysen des wasserfreien Sulfits aus verschiedenen angesehenen Fabriken doch berechtigt, von dessen Gebrauch abzuraten, weil wir uns dabei überzeugt haben, dass man sich auf dieses Produkt durchaus nicht verlassen kann, um so mehr, als dessen äusseres Aussehen (wie es bei dem kristallisierten Natriumsulfit der Fall ist) keinen Anhaltspunkt bieten kann.

---

1) Wie vor kurzem gezeigt, ist das käufliche, flüssige Natriumbisulfit von 32 Grad Bé. dem festen vorzuziehen, da es ziemlich rein, in geschlossenen Flaschen sehr beständig und sehr billig ist.

XXXII. Kapitel.

Die Alkalien und die alkalischen Salze im Entwickler. Ersatzmittel für die Alkalien.

Die Alkalien und deren Eigenschaften. — Nachteile des Gebrauches von Aetzalkalien im Entwickler. — Energie eines Entwicklers und dessen Oxydationsfähigkeit an der Luft. — Verschiedene Energiegrade der mit verschiedenen Alkalien präparierten Entwickler. — Es ist wichtig, dass die Vergleiche mit äquivalenten, nicht mit gleichen Quantitäten angestellt werden. — Aequivalente Mengen der verschiedenen Alkalien zueinander. — Aetzkali und Kaliumkarbonat. — Eigenschaften und Herstellungsverfahren. — Schädlicher Einfluss von geringen Mengen von Schwefel, Aetznatron und Natriumkarbonat. — Chemische Formeln und Löslichkeitsverhältnis. — Aequivalente Mengen von kristallisiertem und wasserfreiem Natriumkarbonat. — Ammoniak und Ammoniumkarbonat. — Nachteile des Ammoniakgebrauches in den Entwicklerlösungen. — Dichtigkeit (spezifisches Gewicht) der Ammoniaklösungen. — Chemische Konstitution des flüssigen Ammoniaks und der Ammoniumsalze. — Aetzlithium. — Chemische Eigenschaften. — Vorteile des Lithiumgebrauches in den Entwicklerlösungen. — Mit Magnesiumoxyd hergestellte neutrale Entwicklerlösungen. — Wirkungsweise des Magnesiumoxydes. — Vorteile der neutralen Entwicklerlösungen. — Entwicklersubstanzen, welche zu neutralen Lösungen verwendet werden können. — Entwicklerlösungen mit dreibasischen Phosphaten. — Konstitution der Phosphorsäure und der Phosphate. — Vorteile der mit dreibasischem Phosphat hergestellten Entwicklerlösungen. — Ersatzmittel für die Alkalien: Acetone, Aldehyde, Amine.

Chemisch bezeichnet man als eigentliche Alkalien die Oxydhydrate des Kaliums, des Natriums und des Ammoniaks. Das Kali und das Natron nennt man fixe oder auch Aetzalkalien, weil sie feste, nicht flüchtige, auf die Haut stark ätzend wirkende Substanzen sind, während das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und daher flüchtig ist, das sogen. Ammoniak des Handels stellt eine wässerige Lösung des Gases vor. Sämtliche Alkalien unterscheiden sich (wenn sie rein sind) durch folgende Eigenschaften:

1. Sie sind in Wasser äusserst leicht löslich.

2. Sie verbinden sich ohne irgend welche Gasentwicklung mit sämtlichen Säuren unter bedeutender Wärmeerzeugung zu leicht löslichen Salzen. Die Verbindung eines Alkalis mit einer Säure liefert immer ein alkalisches Salz und Wasser.

3. Durch Säuren gerötetes Lackmuspapier (in Lackmustinktur gefärbtes Papier) wird durch Alkalien wieder blau gefärbt.

Letztere Eigenschaft besitzen jedoch auch die kohlensauren Alkalien, die Basen im allgemeinen und viele Salze. Diese und die anderen zwei Eigenschaften, nämlich die Leichtlöslichkeit und das Vermögen, Verbindungen mit Säuren ohne Gasentwicklung und unter bedeutender Wärme-Erzeugung einzugehen, genügen jedoch, um ein Alkali zu kennzeichnen. Das Ammoniak unterscheidet sich leicht durch den stechenden, unangenehmen Geruch von den beiden anderen, während das Aetzkali und Aetznatron dadurch voneinander zu unterscheiden sind, dass sie die bläuliche Flamme eines Bunsenschen Brenners (oder einer Alkohollampe) verschieden färben. Aetznatron und alle Natronsalze färben die Flamme deutlich gelb, das Kali und dessen Salze färben sie violett. Zu den eigentlichen Alkalien ist infolge seiner Eigenschaften das Lithiumoxyd zu rechnen, welches zuweilen in der Photographie Anwendung findet.

Die kohlensauren Alkalien, d. h. die Verbindungen der Alkalien mit Kohlensäure, haben analoge Eigenschaften wie die Alkalien, jedoch in geringerem Grade. Aus diesem Grunde können dieselben bei zahlreichen chemischen Reaktionen und auch bei der Herstellung von Entwicklerlösungen die Alkalien ersetzen. Sie werden sogar oft selbst als Alkalien bezeichnet, obwohl sie es in der Tat nicht sind. Die kohlensauren Alkalien zeichnen sich durch die, bei deren Behandlung mit Säuren entstehende Gasentwicklung aus.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Verwendung von Aetzkali oder Aetznatron bei der Herstellung von Entwicklerlösungen schädlich auf die Haut wirkt, und dass sie durch ihre ätzende Wirkung auch die Gelatineschicht zu sehr angreift, so dass sich dieselbe infolgedessen ausdehnt und ablöst; schliesslich ist eine zu grosse Energie der Entwicklerlösungen überhaupt schon aus dem Grunde schädlich, weil sich die reduzierende Wirkung derselben nicht mehr auf die belichteten Stellen der Platte allein beschränkt, sondern sich bei verschiedenen Entwicklern in geringerem oder verschiedenem Grade über die ganze Plattenoberfläche ausdehnt. Im allgemeinen werden daher die kohlensauren Alkalien, und zwar besonders Soda und Pottasche vorgezogen.

Man muss ferner noch berücksichtigen, dass, je energischer ein Entwickler bei der Reduktion des Bromsilbers wirkt, desto grösser auch seine Tendenz ist, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden, wodurch eine schnelle Veränderung

eintritt. Viele mit Aetzalkalien hergestellte und infolgedessen sehr energisch wirkende Entwicklerlösungen verändern sich schon wesentlich in der Schale durch die kurze Einwirkung der Luft während der Entwicklung, indem sie dabei nicht allein an Energie einbüssen, sondern auch durch ihre dunklere Färbung die Gelatine der Platte selbst färben, wodurch die Klarheit der Bilder gefährdet wird.

Eine empfehlenswerte Entwicklerlösung muss mindestens während der Zeit der Entwicklung einer Platte fast farblos bleiben. Verwendet man hierbei eine grössere Menge Natriumsulfit, so wird dadurch die Färbung der Lösung im allgemeinen erheblich verzögert; da wir aber, aus den vorhin erwähnten Gründen bei der anzuwendenden Sulfitmenge gewisse Grenzen nicht überschreiten dürfen, so ist es im Falle einer zu grossen Neigung zur Färbung viel rationeller, anstatt die Menge des Präservativmittels, d. h. des Natriumsulfites zu erhöhen, die Menge des Alkalis zu vermindern oder dieses durch ein weniger energisches zu ersetzen.

Hier erscheint es zweckmässig, auf die Reihenfolge der festen Alkalien hinzuweisen, wie sich dieselbe aus der, den Entwicklerlösungen erteilten Energie und aus der, bei den chemischen Reaktionen zu Tage tretenden Energie ergibt. Diese Reihenfolge ist: Aetzkali, Aetznatron, Kaliumkarbonat (Pottasche), Natriumkarbonat (Soda). Hinsichtlich des Ammoniaks und des Ammoniumkarbonates ist zu bemerken, dass deren Energie im allgemeinen geringer ist als die der Pottasche und der Soda.

Man darf hierbei nicht ausser acht lassen, dass, wenn man zwei Körper, Säuren oder Basen, Salze oder auch chemische Elemente miteinander vergleichen will, um festzustellen, in welchem Verhältnis sie eine gewisse Eigenschaft besitzen, bei diesem Vergleiche nicht gleiche, sondern äquivalente Gewichtsmengen der zu vergleichenden Körper genommen werden müssen. Erklären wir dies durch ein Beispiel: Nehmen wir an, wir hätten eine gewisse Gewichtsmenge einer Säure, z. B. Schwefelsäure, vollständig in Alkalisalz, d. h. in Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat oder Lithiumsulfat umzuwandeln. Um diese Reaktion hervorzurufen, genügt es, der Säure ein Alkali oder ein kohlensaures Alkali zuzusetzen. Wird dieses solange nach und nach zugesetzt, bis ein blaues Lackmuspapier keine saure Reaktion mehr anzeigt, so wird man beobachten, dass von den verschiedenen Alkalien

oder Karbonaten ganz voneinander abweichende Mengen hierzu erforderlich sind. Um eine Gewichtsmenge 49 von Schwefelsäure zu neutralisieren, sind folgende Gewichtsmengen der diversen Substanzen erforderlich:

Aetzkali	Aetznatron	Kohlensaures Kali (Pottasche)
56	40	69

Wasserfreies, kohlens. Natron	Ammoniak (Gas)	Aetzlithium
53	17	24

Diese Gewichtsmengen: 56, 40, 69, 53, 17, 24 der diversen Alkalien und kohlensauren Alkalien sind die äquivalenten Gewichtsmengen bei sämtlichen chemischen Reaktionen. In diesem Verhältnis müssen die Mengen dieser Substanzen zueinander stehen, wenn man bei der Entwicklung (bei sonst gleichen Umständen) die Energiegrösse eines bestimmten Entwicklers in Gegenwart der verschiedenen Alkalien und kohlensauren Alkalien miteinander vergleichen will.

Auch wenn in einer bestimmten Entwicklerformel, um die reduzierende Kraft desselben zu vergrössern oder zu schwächen, ein Alkali durch ein anderes substituiert werden soll, muss man diesen Aequivalentverhältnissen Rechnung tragen und darf die Substitution in keinem Falle willkürlich vorgenommen werden. Würde man bei der Substitution gleiche Gewichtsmengen nehmen, so könnte es vorkommen, dass selbst bei Verwendung eines energischen Alkalis die Energie der Entwicklerlösung geschwächt werden würde. Wenn jedoch an Stelle eines kohlensauren Alkalis ein Aetzalkali treten soll, so muss die Menge dieses letzteren eine viel geringere sein, damit die Energie der Lösung die gleiche bleibt.

Aetzkali und Kaliumkarbonat (Pottasche). Man bezeichnet mit dem Namen Aetzkali das Oxydhydrat des Kaliums, welches die Formel KOH besitzt. Man kann diese Substanz als einen Abkömmling einer Verbindung von Kaliumoxyd ($K_2 O$) mit einem Molekül Wasser betrachten:

$$K_2 O + H_2 O = 2 KOH.$$

Das Aetzkali ist die energischste aller Basen und liefert daher die energischsten Entwicklerbäder. Es bildet Stücke, ist in Wasser äusserst leicht löslich (100 Teile Wasser lösen 200 Teile Aetzkali auf) und wirkt stark ätzend auf die Haut. Infolge seiner Begierde, Wasser anzuziehen, muss es, da es sehr schnell die Luftfeuchtigkeit anzieht und flüssig wird, in vollkommen verschlossenen Behältern aufbewahrt werden. Mit

dem Wasserdampf nimmt es auch die Kohlensäure der Luft auf und verwandelt sich somit, teilweise unter Energieverlust, in Karbonat. Daher ist es notwendig, die Gefässe zum Aufbewahren desselben hermetisch zu verschliessen.

Das Kaliumkarbonat oder Pottasche hat die chemische Formel $K_2 CO_3$ und stellt ein weisses, ebenfalls sehr leicht in Wasser lösliches Pulver vor (100 Teile Wasser vermögen bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 90 Teile Pottasche zu lösen), welches ebenfalls an der Luft zerfliesst. Den Entwicklerbädern zugesetzt, verleiht es denselben grosse Energie, welche jedoch geringer ist als die durch Aetzkali erzielte.

Die Pottasche wird fabrikmässig entweder aus Pflanzen- (Holz-)Asche, oder — und dies ist für sämtliche Kalisalze die reichhaltigste Quelle — aus gewissen natürlichen Salzablagerungen der Gewässer gewonnen. Die in diesen Ablagerungen enthaltenen Kalisalze (vorwiegend Sulfat und Chlorid) werden durch geeignete Behandlung in Karbonat verwandelt.

Das zur Herstellung von Entwicklerbädern bestimmte kohlensaure Kali muss rein sein. In destilliertem Wasser muss es sich vollkommen auflösen; die mit reiner Salzsäure angesäuerte und mit einigen Tropfen Baryumchloridlösung versetzte Pottaschelösung darf keinen Niederschlag geben (Abwesenheit von Sulfat). Die mit reiner Salpetersäure angesäuerte und mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzte Pottaschelösung darf keine Trübung geben (Abwesenheit von Chlorid). Es konnte bei gewissen Kaliumkarbonaten des Handels (und auch, jedoch seltener, bei Soda) festgestellt werden, dass die damit angesetzten Entwicklerbäder, besonders bei Verwendung gewisser Entwicklungssubstanzen, wie Hydrochinon und Glycin, überhaupt unwirksam waren.

Es konnte nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden, welche Unreinheiten der kohlensauren Alkalien diese grossen Unannehmlichkeiten hervorgerufen haben. Vielleicht haben kleine Mengen von Schwefelalkalien diese Wirkung hervorgerufen. Auf jeden Fall ist es gut, bei gewissen Produkten des Handels vorsichtig zu sein. Es sei hier nur bemerkt, dass das Aetzkali fabrikmässig hergestellt wird, indem man eine verdünnte Pottaschelösung mit Kalk zum Kochen bringt und dann filtriert und abdampft. Das Kaliumkarbonat wird an Stelle der Soda in Entwicklungsbädern benutzt, um konzentrierte, beim Gebrauch zu verdünnende Lösungen herzustellen, weil die viel grössere Löslichkeit der Pottasche

gegenüber der Soda viel konzentriertere Lösungen derselben herzustellen gestattet.

Aetznatron und Natriumkarbonat (Soda). Aetznatron und Soda sind in ihrer chemischen Zusammensetzung dem Aetzkali und der Pottasche vollkommen ähnlich; auch ihr chemisches Verhalten ist analog, allerdings ist, wie wir bereits erwähnten, ihre chemische Wirkung eine viel geringere.

Das Aetznatron oder das Natriumoxydhydrat hat die Formel $NaOH$; es bildet Stücke, welche stark ätzend auf die Haut wirken. Es ist in Wasser weniger löslich als Aetzkali, d. h. 100 Teile Wasser lösen 60 Teile Aetznatron auf. Auch dieser Körper zerfliesst an der Luft sehr leicht und zieht die Kohlensäure aus der Luft an, indem er sich teilweise in Natriumkarbonat verwandelt; er muss daher in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Das Natriumkarbonat hat die Formel Na_2CO_3 und kommt im Handel in Kristallform (grosse und kleine) und in trockenem Pulver vor. Die kristallisierte Soda enthält 10 Moleküle Kristallwasser, d. h. sie hat die chemische Formel

$$Na_2CO_3 + 10\,H_2O;$$

in je 286 Teilen des kristallisierten Salzes sind 106 Teile eigentliches kohlensaures Natron enthalten.

Für die Herstellung von Entwicklerlösungen verwendet man im allgemeinen kristallisierte Soda; es wäre jedoch empfehlenswert, schon aus dem Grunde die wasserfreie Soda zu gebrauchen, weil diese unter gleichen Gewichtsverhältnissen $2^1/_2$ mal mehr wirksame Substanz enthält. 100 Teile kristallisierte Soda entsprechen 36 Teilen wasserfreier Soda. Dieses Verhältnis muss also bei Verwendung der beiden Karbonate bei Herstellung der Entwicklerbäder stets berücksichtigt werden.

Die kristallisierte Soda löst sich bei 15 Grad in Wasser im Verhältnis von 21 : 100. Das zu Entwicklerlösungen verwendete Natriumkarbonat muss rein sein; auch muss es, wie die Pottasche, in Wasser vollkommen löslich sein und weder Sulfat noch Chlorid noch Spuren von Schwefel enthalten. Es sei hier bemerkt, dass das unter dem Namen Soda Solway im Handel befindliche, wasserfreie Natriumkarbonat für die Herstellung jeder Entwicklerlösung genügend rein ist.

Wir bedienen uns im allgemeinen dieses Produktes, da es in der Industrie sehr verbreitet und sehr billig ist (15 bis 20 Pfg. das Kilogramm), und haben wir niemals Misserfolge damit gehabt. Wir empfehlen daher seinen

Gebrauch angelegentlichst, da mit demselben eine bedeutende Ersparnis verbunden ist, indem das reine, kristallisierte Natriumkarbonat bei seinem dreifachen Preise in doppelter Menge verwandt werden muss.

Ammoniak und Ammoniumkarbonat. Diese haben heutzutage fast gar keine Bedeutung für die Herstellung von Entwicklerlösungen. In vereinzelten Fällen wird das Ammoniak noch zur Herstellung von Pyrogallusentwickler gebraucht; wir konnten jedoch bei der Anwendung von Ammoniak an Stelle von Soda oder Pottasche keinen Vorteil konstatieren. Das Ammoniak hat ausserdem den Nachteil, den Arbeitenden durch seinen stechenden Geruch zu belästigen, und infolge der grossen Flüchtigkeit verliert das Entwicklungsbad in den Schalen während des Entwickelns sehr schnell an Ammoniak. Mit vielen Entwicklern gibt das Ammoniak zu Gelbschleier Anlass. Da ausserdem die Konzentration des im Handel befindlichen Ammoniaks sehr verschieden ist, so muss man stets das zu verwendende Quantum nach der Konzentration des Ammoniaks selbst richten, wenn man die gleiche Zusammensetzung der Entwicklerlösung beibehalten will. Um den wirklichen Ammoniakgehalt des im Handel vorkommenden Ammoniaks zu bestimmen, muss man mit Hilfe eines Aereometers die Dichtigkeit messen. Aus dieser Messung ergibt sich dann auf Grund der nachstehenden Tabelle der Ammoniakgehalt in Prozent $H_3 N$, d. h. das in 100 Gewichtsteilen der Lösung enthaltene Ammoniakgewicht:

Dichtigkeit	0,959	0,955	0,952	0,948	0,944	0,941
Prozent $H_3 N$	10	11	12	13	14	15
Dichtigkeit	0,938	0,934	0,931	0,928	0,925	0,922
Prozent $H_3 N$	16	17	18	19	20	21
Dichtigkeit	0,919	0,916	0,913	0,910		
Prozent $H_3 N$	22	23	24	25		

Das reine Ammoniak ist farblos und hinterlässt bei der Verdunstung keinen Rückstand.

Das Ammoniak, welches, wie bereits erwähnt, gasförmig ist, hat die Formel $H_3 N$; es ist somit eine Wasserstoff-Stickstoffverbindung. In der wässerigen Lösung ist es, wie im allgemeinen angenommen wird, mit einem Molekül Wasser verbunden und stellt das Ammoniak oder den Salmiakgeist des Handels vor: $H_3 N + H_2 O = \underset{\text{Salmiakgeist}}{(H_4 N) OH}$

Betrachtet man $H_4 N$ als einen einzigen Kern, so ersieht man, dass die chemische Zusammensetzung des Ammoniaks analog ist mit der des Aetzkalis und des Aetznatrons (KOH und $Na\,OH$); an Stelle der Metalle, Kalium (K) und Natrium (Na) tritt die Gruppe $H_4 N$, welche von einer zu der anderen Verbindung unverändert übergeht. Aus diesem Grunde kann sich das Ammoniak ähnlich wie das Aetzkali und Aetznatron verhalten und in Verbindung mit den Säuren eine Reihe von Salzen von höchstem praktischen Werte liefern, von denen viele auch in der Photographie Anwendung finden. Sämtliche Ammoniumsalze kennzeichnen sich durch die Eigenschaft, dass beim Erwärmen ihrer Lösungen mit einer kleinen Menge von Aetznatron, Aetzkali oder Kalk Ammoniak frei wird. Wir haben uns mit diesem Körper eingehender befassen zu müssen geglaubt, weil, wenn derselbe auch für die Herstellung von Entwicklerlösungen eine sehr geringe Bedeutung hat, doch für die verschiedenen zahlreichen Zwecke, zu denen derselbe in der Photographie gebraucht wird, sehr wichtig ist.

Das Ammoniumkarbonat ist für die Entwicklung noch weniger wichtig als das Ammoniak. Hie und da wurde es für die Herstellung besonders von Pyrogallussäure-Entwicklern empfohlen, wir glauben jedoch nicht, dass es auch tatsächlich Verwendung gefunden hat. Es ist eine weisse, nach Ammoniak riechende Masse. Auch in festem Zustande ist es flüchtig und daher riecht es. Das Ammoniumkarbonat ist eine Verbindung von Ammoniak mit Kohlensäure und entspricht der Formel $(H_4 N)_2 CO_3$. Diese Substanz kommt jedoch nur in Lösung rein vor.

Das im Handel vorkommende Ammoniumkarbonat ist in Wirklichkeit Ammonium-Sesquikarbonat und entspricht der Formel $NH_4 HCO_3 + (NH_4)_2 CO_3$; es ist daher eine Verbindung von eigentlichem Ammoniumkarbonat mit saurem Ammoniumkarbonat. Das Sesquikarbonat verwandelt sich unter Freiwerden von Ammoniak ganz in saures Ammoniumkarbonat $NH_4 HCO_3$, wenn es nicht in hermetisch schliessenden Gefässen aufbewahrt wird. Auch das Ammoniumkarbonat wird ziemlich häufig zu photographischen Zwecken verwendet; da es weniger alkalisch wirkt als Ammoniak, so wird es an Stelle des letzteren gebraucht, wenn es darauf ankommt den alkalischen Charakter oder die Energie zu mässigen.

Aetzlithium. In vielen Fällen wird für die Herstellung von Entwicklerlösungen das Aetzlithium oder Lithiumoxyd

empfohlen. Es ist ein weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver von der Formel $Li_2 O$. Die in Wasser lösliche Menge genügt, um den Entwicklerlösungen eine zu ihrer Wirkung notwendige alkalische Eigenschaft zu verleihen. Es steht jedoch ausser Frage, dass die mit dem Aetzlithium erreichbare Energie der Lösungen durch die geringe Löslichkeit desselben beschränkt wird; ausserdem sind die mit Lithium herstellbaren Verbindungen viel weniger energisch als das Aetzkali oder Aetznatron. Dieses Alkali ist daher nicht für alle Entwickler geeignet, sondern nur für diejenigen, welche schon an und für sich grössere reduzierende Kraft besitzen und infolgedessen kein so energisches Alkali und keine grösseren Mengen davon benötigen, um ein latentes Bild hervorzurufen. Aus diesem Grunde wird Lithiumoxyd speziell für das Paramidophenol empfohlen, auch könnte es für das Metol verwendet werden, für das Hydrochinon dagegen scheint es nicht gut geeignet. Unseres Erachtens steht jedoch der problematische Vorteil des Lithiumoxydes gegenüber den anderen Alkalien in keinem Vergleiche zu dessen bedeutend höherem Preise. Sämtliche Vorteile dieser Substanz bestehen darin, dass sie auf die Gelatine und auf die Haut weniger ätzend wirkt, und — wie manche behaupten — eine angenehme Farbe des Silberniederschlages erzeugt. Das nur in minimalem Verhältnis in Wasser lösliche Lithiumkarbonat, kann zu photographischen Zwecken nicht dienen.

Magnesiumoxyd. Gehen wir nun zu den von uns zuerst studierten neutralen Entwicklerlösungen über. Wir bemerkten, dass die Entwicklung des Bildes mit einer, aus dem Entwickler und Sulfit bestehenden, Magnesiumoxyd in Suspension enthaltenden Lösung, wenn auch langsamer, so doch gleich gut vor sich gehen kann.

Das Magnesiumoxyd (MgO) ist ein in Wasser unlösliches weisses Pulver und kann infolgedessen der Lösung keine alkalischen Eigenschaften verleihen; aber da es sich mit Alkalien leicht verbindet, so bleiben die Entwicklerlösungen während der ganzen Entwicklungsdauer neutral. Es ist bekannt, dass bei der Entwicklung aus dem, aus Bromsilber frei werdenden, mit dem Wasserstoff des Wassers oder wahrscheinlicher, mit dem Wasserstoffe des Entwicklers sich verbindenden Brom Bromwasserstoffsäure entsteht. Wenn die Entwicklerlösung kein Alkali enthält, so wirkt diese Bromwasserstoffsäure sofort auf das Natriumsulfit, wobei schweflige

Säure in Freiheit gesetzt wird, welche der Lösung saure Reaktion verleiht.

$$2\,HBr + Na_2SO_3 = 2\,NaBr + H_2SO_3.$$

Bromwasserstoffsäure — Natriumsulfit — Natriumbromid — schweflige Säure

Sobald nun eine Entwicklerlösung sauer zu werden anfängt, vermindert sich ihre Energie bedeutend. Aus diesem Grunde kann eine aus Entwicklersubstanz und Sulfit bestehende Lösung nur eine oberflächliche Reduktion hervorrufen, niemals aber ein genügend kräftiges Bild erzeugen. Nur mit einigen wenigen Entwicklersubstanzen kann das Sulfit allein gebraucht werden, wie z. B. mit dem Diamidophenol; die Wirkung würde aber auch hier bei Gegenwart von Magnesiumoxyd viel konstanter sein, da die nach und nach entstehende Säure von dem gegenwärtigen Magnesiumoxyd neutralisiert werden würde.

$$MgO + H_2SO_3 = MgSO_3 + H_2O.$$

Magnesiumsulfit

Auf diese Weise ist das Verhalten des Entwicklers während der ganzen Entwicklungsdauer ein konstantes. Die Lösung besitzt nur den ganz schwachen, vom Sulfit herrührenden alkalischen Charakter und dieser bleibt konstant. Das Magnesiumoxyd verbindet sich ausserdem bei Verwendung von Entwicklersubstanzen mit sauren, nicht vollkommen gesättigten Radikalen, wie es bei dem Eikonogen der Fall ist, mit diesem sauren Radikale und kann somit die als Entwickler wirkende Gruppe besser zur Geltung kommen.

Die Entwicklerlösungen mit Magnesiumoxyd oxydieren sehr langsam an der Luft und sind infolgedessen, wenn man langsame Entwicklung wünscht, in manchen Fällen sehr wertvoll, da sie konstant sind und die Gelatine absolut nicht angreifen. Nicht alle Entwickler eignen sich jedoch dazu. Die Pyrogallussäure, das Eikonogen und das Metol können zu diesem Zwecke verwendet werden; am geeignetsten scheint das Metol zu sein.

Das Hydrochinon entwickelt unter diesen Umständen nicht. Die Lösung muss das Doppelte der üblichen Entwicklersubstanz, die gewöhnliche Quantität Sulfit und 10 bis 15 g, vorher in wenig Wasser aufgeweichtes Magnesiumoxyd enthalten. Nach Gebrauch wird die Lösung in die Flasche zurückgegossen und kann zum wiederholten Gebrauch verwendet werden.

Dreibasisches Phosphat. Schon 1897 brachten die Herren Lumière und Seyewetz in Vorschlag, bei der Entwicklung der Bromsilbergelatineplatten die Aetzalkalien und

die Alkalikarbonate durch andere genügend alkalisch wirkende Salze, und zwar hauptsächlich durch das dreibasische Natriumphosphat zu ersetzen. Die Phosphorsäure ($H_3 PO_4$) ist eine dreibasische Säure, d. h. es können die in ihr enthaltenen drei Wasserstoffatome durch drei Atome eines einwertigen Metalles, wie das Natrium, ersetzen werden. Da sie drei saure Wasserstoffatome enthält, so kann sie drei Arten von Salzen erzeugen. Die einbasischen Phosphate haben nur ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom. Diese Salze haben stark saure Reaktion. Wenn zwei Wasserstoffatome durch ein Metall ersetzt sind, so erhält man die zweibasischen, schwach alkalisch reagierenden Salze.

Zu dieser Kategorie gehört das Natriumphosphat des Handels ($Na_2 H PO_4$), welches in der Photographie, besonders in der Tonung Verwendung findet. Wenn alle drei Wasserstoffatome durch Metall ersetzt werden, so erhält man die dreibasischen, stark alkalisch reagierenden Salze. Das dreibasische Natriumphosphat hat die Formel $Na_3 PO_4$ und entsteht bei Behandlung des gewöhnlichen, phosphorsauren Natrons (zweibasisches) mit Aetznatron und Soda und Kristallisierenlassen. Es wirkt stark alkalisch und gibt, besonders mit Hydrochinon und mit Metol, vorzügliche Entwicklerlösungen, welche im Gegensatz zu den mit Aetzkali oder Aetznatron hergestellten, weder die Haut, noch die Gelatine angreifen. Man könnte noch andere, alkalisch wirkende Salze verwenden, wie die arsensauren, die borsauren, die weinsauren u. a., sie sind jedoch weniger geeignet.

Fassen wir nun kurz zusammen, so ergibt sich, dass das Sulfit den Zweck hat, die Entwicklerlösungen zu konservieren und gleichzeitig die reduzierende Wirkung des Entwicklers zu erhöhen. Das Alkali hat dagegen die Aufgabe, den organischen Entwicklerlösungen genügende Reduktionskraft zu verleihen, damit das Bromsilber zersetzt werden kann.

Die erforderliche alkalische Beschaffenheit der Lösung richtet sich nach der chemischen Konstitution des verwendeten Entwicklungsmittels; für einige Entwickler, wie z. B. das Diamidophenol, dessen Molekül (wie wir im folgenden sehen werden) zwei NH_2-Gruppen besitzt, welche schon an sich basische Eigenschaften besitzen, genügt der schwache Charakter des Natriumsulfites ohne Alkali oder alkalische Salze. Man kann in diesem Falle annehmen, dass die während der Entwicklung frei werdende schweflige Säure, wie

vorher erwähnt, durch die basischen Radikale des Entwicklers neutralisiert wird.

Um bei Verwendung von Aetzalkali über die mit den verschiedenen Entwicklern zu verwendende Alkalimenge eine Norm zu bestimmen, muss man berücksichtigen, dass bei den Entwicklungsmitteln, welche *OH*-Gruppen enthalten, die Neigung vorhanden ist, durch Substitution des Wasserstoffes durch Alkalimetalle, die unter der chemischen Bezeichnung Phenolate bekannten, stark alkalisch wirkenden Verbindungen zu bilden. Das Hydrochinon würde z. B. geben:

$$\underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4(OH)_2} + \underset{\text{Aetznatron}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Natronverbindung des Hydrochinons}}{C_6H_4(ONa)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}.$$

Das Brenzkatechin, welches ebenfalls zwei *OH*-Gruppen enthält, erfordert die gleiche Menge Aetznatron. Die Pyrogallussäure hat drei *OH*-Gruppen und erfordert daher drei Moleküle Aetznatron *NaOH*. Das Paramidophenol, welches eine einzige *OH*-Gruppe besitzt, erfordert nur ein Molekül *NaOH*. Die für die verschiedenen Entwickler erforderlichen theoretischen Mengen Aetznatron und Aetzkali wären somit die folgenden:

Auf je 10 Teile	Aetznatron	Aetzkali
Paramidophenol	3,7	5,1 Teile,
Hydrochinon und Brenzkatechin	7,3	11,6 „
Pyrogallussäure	9,5	13,2 „

Man muss aber dabei noch die in den Entwicklermolekülen vorkommenden sauren Radikale bei der Feststellung dieser Theorie berücksichtigen. Das Paramidophenol erfordert z. B. ungleiche Alkalimengen, je nachdem es als freie Base oder als salzsaure Verbindung verwendet wird.

Bei Verwendung von Alkalikarbonaten an Stelle der Aetzalkalien geht die Substitution des Wasserstoffes durch Alkalimetall viel schwieriger vor sich, so dass es erforderlich ist, von Alkalikarbonat eine grössere Menge, als theoretisch notwendig, zu nehmen; widrigenfalls ist die Energie der Lösungen keine genügende. Freiherr von Hübl hat bei seinen eingehenden Untersuchungen, um die geeignetste Vorschrift für den Glycinentwickler festzustellen, gefunden, dass das Verhältnis des Entwicklungsmittels und des Pottaschegewichtes 1 : 5 ist. Von der chemischen Konstitution der verschiedenen Entwicklungsmittel ausgehend und unter Berücksichtigung der Phenolhydroxyle und der sauren Gruppen, gelangte er zu den

nachstehenden theoretischen Zahlen, welche die für die Praxis geeignetsten Verhältnisse der Pottaschemengen zu den betreffenden Entwicklersubstanzen vorstellen:

Metol und Paramidophenol	1 : 3,
Glycin	1 : 5,
Hydrochinon	1 : 7,
Pyrogallussäure	1 : 10.

Benutzt man an Stelle der Pottasche wasserfreie Soda, so müsste die Alkalimenge theoretisch etwas kleiner genommen werden. Berücksichtigt man jedoch, dass die Soda nicht so energisch wirkt wie Pottasche, so kann das Verhältnis auch dasselbe bleiben. Unseres Erachtens darf man jedoch bei der Herstellung der Entwicklerlösungen den theoretischen Zahlen keine allzugrosse Wichtigkeit beimessen. Diese Zahlen haben nur als Ausgangspunkt für praktische Versuche einen Wert.

Wir gehen nun zu den von den Herren Lumière und Seyewetz studierten Ersatzmitteln der Alkalien über. Es sind dies keine alkalisch reagierenden Salze (wie das dreibasische Natriumphosphat), sondern grundverschiedene Substanzen, wie die Ketone, die Aldehyde und die Amine. Die Aldehyde und die Ketone oder Acetone entsprechen im allgemeinen folgenden Formeln:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \qquad\qquad R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R.$$

Aldehyde — Ketone

Bei diesen Formeln stellt R einen Kohlenwasserstoffrest, z. B. CH_3 oder C_2H_5 vor. Nach den Untersuchungen von Lumière und Seyewetz können die Aldehyde und die Ketone bei einigen Entwicklern, besonders bei Hydrochinon und Pyrogallussäure, die Alkalien ziemlich gut ersetzen.

Mit 100 ccm eigentlichem Aceton (sehr flüchtige Flüssigkeit, die durch geeignetes Erhitzen von Calciumacetat [essigsaurem Kalk] hergestellt wird) pro Liter Pyrogallussäure-Entwickler kann man mit der gewöhnlichen Menge Natriumsulfit ohne jeden Alkalizusatz einen energischen, detailreich arbeitenden Entwickler herstellen. Setzt man einer aus 15 g pro Liter Hydrochinon und 150 g wasserfreiem Natriumsulfit bestehenden Lösung 150 ccm 40prozentigen Formaldehyds zu, so erhält man einen sehr kontrastreich arbeitenden Entwickler, welcher von manchen für die Reproduktion von Strichzeichnungen empfohlen wird.

Man kann jedoch annehmen, dass die Verwendung der Ketone und der Aldehyde eher von theoretischem als von praktischem Interesse seien. Ihre Wirkung wird von einigen Autoren dahin erklärt, dass sowohl die Ketone als auch die Aldehyde grosse Neigung haben, Bisulfite zu bilden; in Gegenwart von Natriumsulfit würde infolgedessen eine Aldehyd- oder Acetonverbindung mit Natriumbisulfit entstehen, während ein Teil des Natrons des Sulfites als Alkali im Entwickler wirken würde.

Zum bequemeren praktischen Gebrauche der Aceton- und Aldehydverbindungen sind spezielle Verbindungen und Mischungen in den Handel gebracht worden. Die Firma Friedr. Bayer in Elberfeld brachte z. B. das Acetonsulfit ($NaHSO_3\,C_3H_6O$) und die Firma Lumière das Formosulfit, welches aus einer Mischung von Formaldehyd (CH_2O) in festem Zustande (welches eine Polymerie des Formaldehyds ist und Paraformaldehyd oder Trioxymethylen ($C_3H_6O_3$) genannt wird) und Natriumsulfit besteht. Nach den Angaben der Herren Lumière und Seyewetz enthält dieses Produkt:

Wasserfreies Sulfit	100 g,
Paraformaldehyd	3 „
Bromkalium	0,1 g.

Das Acetonsulfit ist eine saure Verbindung, die stets mit Alkalizusatz oder kohlensauren Alkalien verwendet werden muss. Wir können das Acetonsulfit, welches teurer ist als die gewöhnlichen Sulfite und Bisulfite und nur problematische Vorteile bietet, für die Herstellung von gewöhnlichen Entwicklerlösungen nicht empfehlen. Das Formosulfit dagegen ersetzt in einer Dosis von 80 bis 100 g pro Liter und bei jeder Entwicklersubstanz zugleich das Sulfit und das Alkali.

Es ist daher bequem und hat dabei den Vorteil, bei grosser Wärme die Gelatineschicht zu härten, anstatt, wie die Alkalien, dieselbe anzugreifen. Eine bessere und allgemeinere Verwendung finden die anderen, von denselben Autoren studierten Ersatzmittel der Alkalien, und zwar die Amine. Diese sind Abkömmlinge des Ammoniaks, und zwar indem 1-, 2- oder 3-Wasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt werden. So z. B.:

$$\underset{\text{Methylamin}}{NH_2(CH_3)},\quad \underset{\text{Dimethylamin}}{NH(CH_3)_2},\quad \underset{\text{Trimethylamin}}{N(CH_3)_3}.$$

Von diesen eignet sich das Trimethylamin am besten. Die aromatischen Amine können im Gegensatz zu den fetten

Aminen die Alkalien nicht ersetzen. Das Trimethylamin gibt mit Hydrochinon, Pyrogallussäure und Paramidophenol vorzügliche Entwicklerlösungen.

Die Entwicklerlösung wird normal mit Sulfit hergestellt, indem man dann an Stelle des Alkalis, bei Hydrochinon 100 ccm, bei Pyrogallussäure 60 ccm einer 33prozentigen Trimethylaminlösung zusetzt. Bei dem Paramidophenol bietet das Trimethylamin den Vorteil, dass die Entwicklersubstanz sich darin gut löst, was sonst nur bei den Aetzkalien der Fall ist, welche jedoch, wie bekannt, die Gelatine stark angreifen, während das Trimethylamin keinen schädlichen Einfluss auf dieselbe ausübt.

Für je 10 g Paramidophenol werden bei der gewöhnlichen Sulfitmenge 150 ccm 33prozentiger Trimethylaminlösung genommen. Nach Ansicht der Autoren wirkt das Trimethylamin in den Bädern energischer als die Alkalikarbonate. Der hohe Preis aber und der widerliche Geruch werden die Einführung der Amine in die Praxis verhindern.

XXXIII. Kapitel.

Die Pyrogallussäure. Aufbewahrung der Entwicklerbäder.

Pyrogallussäure. — Chemische Konstitution und Darstellung. — Einfluss der Luft. — Wirkung auf die Gelatine. — Gelbe Färbung, welche sich der Gelatine mitteilt. — Aufbewahrung der Entwicklerbäder. — Fertige Bäder in einer einzigen Lösung. — Getrennte Lösungen. — Lösung des Entwicklers mit Citronen- oder Weinsäure. — Lösung des Entwicklers mit Bisulfit. — Eigenschaften der Bisulfite und Metabisulfite. — Nachteile derselben bei der Herstellung von Entwicklerbädern in einer Lösung. — Haltbarkeit der gebrauchsfertigen Entwicklerlösungen. — Notwendigkeit, die Luft aus der Flasche zu entfernen. — Mittel dazu. — Substitution der Luft in der Flasche durch Acetylengas. — Substitution durch Kohlensäure.

Der erste in der Praxis angewendete organische Entwickler war die Pyrogallussäure. Zuerst wurde dieselbe in dem Kollodiumprozess in essigsaurer Lösung verwandt; unter diesen Umständen ist deren Reduktionskraft und infolgedessen deren Oxydierbarkeit an der Luft relativ gering, da es sich

in diesem Falle jedoch um das leicht reduzierbare Silbernitrat handelt (welches, wie wir an anderer Stelle erwähnten, bei dem nassen Kollodium das Silber des Bildes liefert), so benötigt man eben eine nicht zu energisch wirkende Entwicklerlösung. Bei der Einführung des Bromsilber-Gelatineverfahrens an Stelle des nassen Kollodiumverfahrens bedient man sich der Pyrogallussäure in alkalischer Lösung als Ersatz für den Eisenoxalatentwickler.

Als im Anfang die Bromsilberplatten noch nicht den heutigen Empfindlichkeitsgrad besassen, konnte man bei Verwendung der alkalischen Pyrogallussäure-Lösung an Stelle des Eisenoxalatentwicklers die Aufnahmezeit etwas verkürzen, infolge der weit grösseren Energie des genannten Entwicklers; dies ist unbedingt ein Vorteil. Heute hat jedoch dieser Entwickler, nach der Entdeckung vieler anderer, welche wohl die Reduktionskraft der Pyrogallussäure, nicht aber deren Nachteil, die Gelatine gelb zu färben, besitzen, viel Terrain verloren, und findet nur noch in seltenen Fällen Anwendung.

Die Pyrogallussäure, deren richtigere chemische Bezeichnung Pyrogallol oder Triphenol wäre, hat die Formel $C_6 H_3 (OH)_3$; die drei Hydroxyle nehmen in der Benzingruppe die Stellung 1, 2, 3 ein (siehe XXIX. Kapitel). Sie kann daher als ein Abkömmling der Phenylsäure oder der Karbolsäure $C_6 H_5 (OH)$ betrachtet werden, und in der Tat kann man sie vom Phenol synthetisch ableiten. Fabrikmässig wird sie durch Erhitzen der in den Galläpfeln enthaltenen Gallussäure auf etwa 200 Grad gewonnen. Dadurch geht die Gallussäure in Pyrogallussäure über, letztere verflüchtigt sich in Form von Dämpfen und wird in einem zweiten kalten Behälter zu feinen Kristallen kondensiert.

Durch eine zweite Sublimation erhält man ein reineres Produkt. Die Pyrogallussäure bildet äusserst kleine, in Wasser ungemein leicht lösliche Kristalle. In festem Zustande verändert sich die Pyrogallussäure in gut verschlossenen Gefässen nicht; sie verändert sich dagegen, indem sie mehr oder weniger braun wird, wenn sie kurze Zeit der Luft, besonders feuchter Luft ausgesetzt wird. Die wässerige Lösung ist farblos und färbt sich mit der Zeit zuerst gelb, dann braun. Bei Gegenwart einer organischen oder unorganischen Säure (Essig-, Citronen-, Phosphorsäure u. s. w.) hält sie sich viel länger auch in Berührung mit der Luft. In alkalischen Lösungen färbt sie sich dagegen an der Luft sehr rasch und stark

braun. In diesem Falle wird der Lufteinfluss durch Sulfit vermindert.

Die Wirkung der Luft bewirkt auf jeden Fall eine Oxydation, welche zur Färbung Veranlassung gibt. Unter den dabei entstehenden Substanzen scheint ein rotes Oxydationsprodukt von der Formel $C_{20}H_{16}O_9$, Purpurogallin genannt, zu entstehen. Die Pyrogallussäure macht die Gelatine der empfindlichen Schicht unlöslich, was bei den anderen Entwicklern nur in geringem Grade der Fall ist. Sie gerbt, wie man sieht, Gelatine in ähnlicher Weise wie die Gerbsäure die Felle gerbt. Aus diesem Grunde sind die mit Pyrogallussäure entwickelten Negative viel widerstandsfähiger, sowohl gegen die alkalischen als auch gegen die warmen Lösungen, so dass der Gebrauch von Pyrogallussäure im Hochsommer und in den Tropen sehr empfehlenswert ist, da man sich dabei eine gesonderte Behandlung zum Härten der Schicht ersparen kann. (Zum Härten der Schicht kann man sich einer zehnprozentigen Formaldehydlösung vor oder nach der Entwicklung mit grossem Vorteil bedienen.)

Wir erwähnten bereits, dass der grösste Nachteil der Pyrogallussäure in der Gelbfärbung der Gelatine besteht, welche eine Verzögerung des positiven Kopierverfahrens mit sich bringt. Höchstwahrscheinlich verbindet sich die Gelatine chemisch mit den Oxydationsprodukten der Pyrogallussäure, da nicht allein die Pyrogallussäure, sondern auch deren Oxydationsprodukte die Gelatine unlöslich machen, was nur einer Verbindung zugeschrieben werden kann. Das Unlöslichwerden der Gelatine genügt ja an und für sich allein, um die Gelbfärbung zu erklären, da ja die unlöslich gewordene Gelatine die bei der Oxydation des Entwicklers entstehenden Farbstoffe einschliesst und festhält.

Durch Sulfitzusatz wird die oxydierende Wirkung der Luft bedeutend verzögert, und geht somit auch die Färbung langsamer vor sich, was andernfalls schnell in intensiver Weise geschehen würde. Was die Aufbewahrung der Pyroentwickler anbelangt, wollen wir hier im allgemeinen angeben, was auf die Konservierung der sonstigen alkalischen Entwickler im allgemeinen Bezug hat.

Die mit Natriumsulfit und Alkalikarbonaten mit gekochtem Wasser hergestellte Pyrogallussäure-Lösung kann sich bei Verwendung von reinen Produkten, und in gut verschlossenen und ganz gefüllten Gefässen aufbewahrt, lange unverändert

und farblos halten. Die Haltbarkeit der Entwicklerlösungen, speziell wenn es sich um energisch wirkende Entwickler handelt, ist jedoch keine unbegrenzte; die energischen Entwickler in alkalischer Lösung oxydieren sich mitunter sogar auf Kosten des Sauerstoffes des Wassers. Auf jeden Fall muss man bei der Aufbewahrung der Entwicklerlösungen die grösste Sorgfalt verwenden, indem man den Rest einer angebrochenen Flasche sofort in eine kleinere, die denselben genau aufnehmen kann, giesst; denn würde man den Entwickler in der nicht gefüllten Flasche in Berührung mit der in dem leeren Raume sich befindenden Luft lassen, so würde derselbe in nicht allzu langer Zeit durch Oxydation verderben.

Um die lästige jedesmalige Herstellung der Lösung zu vermeiden, kann man sich mit Vorteil zwei getrennter Lösungen bedienen, die man erst beim Gebrauche fertig mischt. Die beiden Lösungen werden in der Weise zusammengesetzt, dass sie sich auch in nicht ganz gefüllten Gefässen längere Zeit gut halten. Man wird daher die eine Lösung aus Sulfit oder Bisulfit mit dem Entwicklungsmittel, die andere aus dem Alkali oder Aetzalkali und eventuell Bromkalium herstellen. Allerdings erreicht man auch in diesem Falle nur teilweise den Zweck, da die Haltbarkeit der Sulfit- und Bisulfitlösungen selbst, wie im XXXI. Kapitel erwähnt, in halbgefüllten Flaschen eine unvollkommene ist. Es gibt daher kein Mittel, um eine unbegrenzte Haltbarkeit der Entwicklerlösungen in halbgefüllten Flaschen zu erreichen. Tatsächlich aber ist es besser, einesteils das Entwicklungsmittel mit Bisulfit, anderseits das Alkali (vorzugsweise Karbonat) in Lösung getrennt vorrätig zu halten.

Mischt man im Augenblick des Gebrauches die Lösung des Entwicklungsmittels und Bisulfits, sowie die Alkalilösung zusammen, so verwandelt sich das Bisulfit in Sulfit, und der Entwickler verhält sich, als wenn er aus Sulfit und Alkali hergestellt wäre. Die Lösung des Entwicklungsmittels mit Bisulfit ist haltbarer als mit Sulfit, da ersteres dem Bade einen sauren, letzteres dagegen einen schwach alkalischen Charakter verleiht. Man darf jedoch nicht glauben, dass, wie in manchen photographischen Rezeptbüchern angegeben, das Entwicklungsmittel mit Bisulfit unbegrenzt haltbar sei. Das Bisulfit verwandelt sich in relativ kurzer Zeit in Sulfit, indem der Ueberschuss an schwefliger Säure entweicht und gleichzeitig zum Teil oxydiert. Nach kürzerer oder längerer Zeit enthält die Lösung des Entwicklungsmittels und Bisulfites keine über-

schüssige schweflige Säure mehr, sondern nur noch Sulfit und Alkalisulfat, welch letzteres bei der Entwicklung nachteilig wirkt.

Von den Bisulfiten wird zu photographischen Zwecken nur das im XXXI. Kapitel besprochene Kaliummetabisulfit ($K_2 S_2 O_5$) verwendet, da dieses in Kristallen rein zu haben ist. Gewisse Entwicklungsmittel, wie die Pyrogallussäure und das Hydrochinon, halten sich vorzüglich in alkoholischer Lösung; zum Gebrauche mischt man diese alkoholische Lösung des Entwicklungsmittels mit der gemischten Lösung von Sulfit und Alkali und hat dann sofort den Entwickler gebrauchsfertig. Die Gegenwart von Alkohol im Entwickler ist eher nützlich als schädlich.

Man beachte noch, dass die getrennten Lösungen nicht allein wegen der besseren Haltbarkeit des Entwicklungsmittels, sondern auch aus dem Grunde empfehlenswert erscheinen, weil man bei dem Gebrauche die Menge des Alkalis nach der gewünschten Energie des Entwicklers, d. h. je nach Belichtungszeit und Beschaffenheit der empfindlichen Schicht verändern kann.

Wenn jedoch, wie erwähnt, die Haltbarkeit der gebrauchsfertigen Lösungen weder sicher, noch leicht erreichbar ist, so bleibt dieselbe unter Anwendung gewisser Vorsichtsmassregeln doch für verhältnismässig lange Zeit bestehen. Nicht alle Entwicklungsmittel eignen sich jedoch dazu; einige (wie das Diamidophenol), sei es, dass sie sich auf Kosten des Sauerstoffes des Wassers oxydieren, oder in Lösung anderen Veränderungen unterworfen sind, können sich in der Tat, auch ganz vom Luftzutritte geschützt, nur relativ für eine kurze Zeit halten. Andere, wie besonders das Hydrochinon, das Glycin und das Metol, halten sich dagegen, wenn sie vor Luftzutritt geschützt sind, in gebrauchsfertiger Lösung ziemlich lange. Die Haltbarkeit der gebrauchsfertigen Lösung kann also doch, bei Verwendung von ganz gefüllten, hermetisch verschlossenen Flaschen erreicht werden; wenn man aber einen Teil dieser Lösung benutzen muss, so verändert sich in den halbgefüllten Flaschen der Rest ziemlich schnell. Alle diese Konservierungsmassregeln beschränken sich daher darauf, die Luft von der Berührung mit den Entwicklern fern zu halten. Da nun das Umfüllen der Bäder in kleinere Flaschen höchst unbequem ist, so füllt man den frei gewordenen Raum entweder mit Glaskügelchen oder Steinchen, oder ersetzt die

Luft durch irgend ein indifferentes Gas (Kohlensäure oder Stickstoff) oder durch ein reduzierendes Gas.

Eine einfache Methode besteht darin, dass man in die Entwicklerflüssigkeit ein Stückchen Calciumkarbid bringt und das Acetylengas entwickeln lässt, bis annähernd die Luft aus der Flasche entfernt ist; man korkt dann die Flasche zu. Etwas von dem Acetylengas löst sich in dem Entwickler auf, wodurch das Entwickeln erleichtert wird, da Acetylengas reduzierend wirkt. Das direkte Einführen des Calciumkarbides ist jedoch nicht empfehlenswert, weil durch Reaktion mit dem Wasser neben dem Acetylen auch Kalk ($Ca[OH]_2$) entsteht, und dieser mit dem gegenwärtigen Alkalisulfat (etwas Sulfat ist in dem Sulfit stets enthalten) Aetzkali bildet, welches, aus den im betreffenden Kapitel angegebenen Gründen, unter Umständen unzweckmässig ist und ausserdem das Bad getrübt wird.

Die von uns für die Aufbewahrung der durch Lufteinwirkung leicht veränderlichen, in der analytischen Chemie verwendeten titrierten Lösungen angegebene Methode („Gazetta Chimica Italiana“, Bd. 21, Heft 5) könnte auch für die Aufbewahrung der Entwicklerlösungen vorzüglich dienen. Die aus der Flasche entnommene Flüssigkeit wird hier durch Kohlensäure ersetzt, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf Marmorstückchen erhalten wird.

An Stelle von Marmor und Salzsäure könnte man viel zweckentsprechender Calciumkarbid und Wasser, d. h. Acetylengas an Stelle von Kohlensäure verwenden. Vor kurzem haben wir auf eine einfache Methode für die Aufbewahrung von Natriumsulfit in fester Form hingewiesen, welche auch für die Entwicklerlösungen, und überhaupt für die an der Luft sich verändernden Flüssigkeiten und festen Körper angewandt werden könnte. Nachdem man aus der Flasche die nötige Menge des Inhaltes entnommen hat, lässt man mittels eines Schlauches Leucht- oder Acetylengas hineinströmen, wodurch die Luft verdrängt wird; darauf schliesst man das Gefäss gut.

XXXIV. Kapitel.

Das Hydrochinon und das Brenzkatechin.

Chemische Konstitution des Hydrochinons. — Herstellungsverfahren. — Herstellung der Teerderivate. — Eigenschaften des Hydrochinons. — Oxydationsprodukte desselben. — Wirkung des Sulfites in den Hydrochinonentwicklern. — Nachteilige Wirkung eines zu starken Sulfitüberschusses. — Eigenschaften der mit Hydrochinon entwickelten Bilder. — Brenzkatechin. — Konstitution desselben gegenüber dem Hydrochinon. — Photographische Eigenschaften des Brenzkatechins. — Verschiedene Ansichten hinsichtlich der reduzierenden Kraft des Brenzkatechins. — Das Hydramin, dessen Herstellungsweise und photographische Eigenschaften.

Das Hydrochinon war nach der Pyrogallussäure die erste organische Substanz, in welcher man die Eigenschaft endeckte, ein latentes Bild zu entwickeln. Heute ist das Hydrochinon einer der wichtigsten und verbreitetsten organischen Entwickler. Das Hydrochinon, auch Chinol genannt, ist ein Dioxybenzol von der Formel $C_6H_4(OH)_2$. Von der Pyrogallussäure unterscheidet es sich somit durch die verschiedene Anzahl *OH*-Gruppen; in der Pyrogallussäure kommen drei, in dem Hydrochinon zwei dieser Gruppen vor. Seine entwickelnden Eigenschaften wurden von Abney 1880 entdeckt, und seitdem hat sich dessen Verwendung in der Photographie immer mehr verbreitet.

Ueber das Herstellungsverfahren und über die chemischen Eigenschaften des Hydrochinons ist folgendes zu sagen. Das Hydrochinon kann aus der in der Chinarinde enthaltenen Chinasäure gewonnen werden. Wir verzichten auf die Beschreibung des komplizierten Verfahrens. Einfacher ist das Herstellungsverfahren des Hydrochinons aus dem Arbutin, welches in gewissen Pflanzen und besonders in den Blättern der sogen. Uva ursina enthalten ist.

Das zum Kochen gebrachte Arbutin, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, gibt das Hydrochinon. Jedoch ist zu bemerken, dass das ganze im Handel vorkommende Hydrochinon aus Teerderivaten gewonnen ist. Unter den Herstellungsmethoden auf diesem Wege erwähnen wir das Körnersche Verfahren, welches darin besteht, Jodophenol mit Aetzkali zu erhitzen. Die Reaktion ist die folgende:

$$\underset{\text{Jodophenol}}{C_6H_4\begin{cases}J\\OH\end{cases}} + \underset{\text{Aetzkali}}{KOH} = \underset{\text{Jodkalium}}{KJ} + \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}}.$$

Das Hydrochinon bildet grauweisse Prismen. Bei 172 Grad schmilzt es, bei höherer Temperatur sublimiert es, wie die Pyrogallussäure. Das Hydrochinon ist in kaltem Wasser löslich, in grösserer Quantität jedoch in warmem oder in Alkohol; auch in Aether ist es löslich. In festem Zustande ist es sozusagen nicht oxydierbar an der Luft, während es in Lösung leicht oxydiert. Der Oxydationsgrad ist verschieden, je nach Energie und Dauer der oxydierenden Wirkung.

Das erste Oxydationsprodukt des Hydrochinons ist das Chinhydron, oder auch, wegen seiner Farbe, grünes Hydrochinon genannt. Das Chinhydron hat die Formel $C_{12}H_{10}O_4$; es ist daher abgeleitet von zwei Hydrochinonmolekülen weniger zwei Wasserstoffatomen. Die Gleichung über die Bildung des Chinons ist die folgende:

$$\underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4(OH_2)} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Chinon}}{C_6H_4O_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}.$$

Bei Verwendung des Hydrochinons in Gegenwart von Alkali muss man annehmen (XXXII. Kapitel), dass die eigentlich wirksame Substanz das alkalische Derivat (Phenolat) sei, z. B. in Gegenwart von Aetznatron die Verbindung $C_6H_4(ONa)_2$. Diese Verbindung kann nach folgender Gleichung auf das Bromsilber des latenten Bildes wirken:

$$\underset{\substack{\text{Natriumderivat}\\\text{des Hydrochinons}}}{C_6H_4(ONa)_2} + \underset{\text{Bromsilber}}{2\,AgBr} = \underset{\text{Chinon}}{C_6H_4O_2} + \underset{\text{Silber}}{Ag_2} + \underset{\text{Natriumbromid}}{2\,NaBr}.$$

Die Chinonlösung erscheint stets braun gefärbt, und zwar besonders tief, wenn ein Alkali oder Alkalikarbonat zugegen ist. Aus diesem Grunde färbt sich eben die Hydrochinonlösung bei der Oxydation braun, besonders bei Gegenwart von Alkali.

Die mit einem Alkali (Ammoniak, Aetzkali, Aetznatron oder Karbonate) gemischte Hydrochinonlösung vermag das latente Bromsilber-Gelatinebild zu entwickeln; da sich jedoch dieselbe durch die Wirkung des Sauerstoffes der Luft sehr rasch oxydiert und färbt, so verliert sie mehr oder weniger rasch die Energie und färbt die Gelatinehaut stark. Unter diesen Umständen kann sie auch kein kräftiges Bild liefern, weil das in grosser Menge entstehende Chinon oxydierend wirkt und die Entwicklung hemmt. Eine gute Hydrochinon-Entwicklerlösung kann nur durch Natrium-Sulfitzusatz hergestellt werden.

Wenn die vorhandene Sulfitmenge bedeutend ist, so färbt sich die Flüssigkeit fast gar nicht, selbst nach langem

Stehen in offener Schale, vorausgesetzt jedoch, dass kein Aetzkali vorhanden ist. Es ist daher ziemlich wahrscheinlich, wie Dr. Bogisch annimmt, dass das sich bildende Chinon durch das gegenwärtige Sulfit wieder zu Hydrochinon reduziert wird.

Diese Umwandlung dürfte, wenn grössere Sulfitmengen zugegen sind, in hohem Grade vor sich gehen. Somit erklärt sich, warum ohne Aetzkali hergestellte, sulfitreiche Hydrochinonlösungen öfter gebraucht werden können, als dies andere Entwickler zulassen.

Der mehrmalige Gebrauch ist jedoch nicht so sehr durch die Oxydation, als durch das Ansammeln von Alkalibromid beschränkt, weil letzteres der Vollkommenheit des Bildes schadet. Es sei noch bemerkt, dass ein starker Sulfitüberschuss bei dem Hydrochinon nicht so schädlich ist, als bei anderen Entwicklern.

Das Hydrochinon liefert mit Aetzkali oder Aetznatron eine sehr energische Entwicklerlösung; die mit Alkalikarbonat hergestellten Lösungen sind dagegen weniger energisch, jedoch vorzüglich. Vom Gebrauche des Ammoniaks ist abzuraten. In Gegenwart von Magnesiumoxyd oder Natriumsulfit allein, ist das Hydrochinon vollständig wirkungslos.

Das Hydrochinon zeichnet sich vor den anderen Entwicklern durch die kräftigen Bilder aus. Das durch Hydrochinon reduzierte Silber ist so schwarz und dicht, wie bei keinem der anderen bekannten Entwickler. Die Hydrochinonlösung mit Sulfit hält sich, vor Luft geschützt, unbegrenzt; aber auch an der Luft selbst hält sie sich ziemlich lange. Auch die Hydrochinonlösung mit Sulfit und Alkalikarbonat kann sich in verschlossenen Gefässen sehr lange halten. Verwendet man jedoch an Stelle der Karbonate Aetzkali oder Aetznatron, so wird die Oxydierbarkeit des Hydrochinons eine ausserordentliche und ist es somit sehr schwer, solche Lösungen lange zu erhalten; es ist daher vorteilhaft, das Aetzkali erst beim Gebrauche zuzusetzen.

Eine isomere Verbindung des Hydrochinons, d. h. von der gleichen Zusammensetzung, aber von verschiedener chemischer Konstitution, ist das Brenzkatechin, welches ebenfalls als Entwickler wirkt und in den letzten Jahren, infolge der stattgehabten Preisermässigung, einigermassen Verwendung fand. Die verschiedene Konstitution des Brenzkatechins ist von der verschiedenen Lage der beiden Hydroxyle (*OH*-Gruppen),

wie dieses aus den im XXX. Kapitel angegebenen Formeln für Hydrochinon und Brenzkatechin hervorgeht, abhängig.

Bemerkenswert ist der Umstand, dass das Brenzkatechin selbst in stärker verdünnten Lösungen als bei Hydrochinon, sehr energisch wirkt; es scheint daher, dass das Brenzkatechin einer viel tieferen oxydierenden Wirkung unterliegt als das Hydrochinon; nach Dr. Arnold würde das Brenzkatechin eine 15mal energischere reduzierende Kraft als das Hydrochinon haben.

Dies würde jedoch mit der Behauptung Dr. Andresens in Widerspruch stehen, da dieser für das Brenzkatechin ein über die Hälfte kleineres Reduktionsvermögen (4,62) als für das Hydrochinon (10,46) feststellte. Dies hängt wahrscheinlich mit der verschiedenen Qualität der im Handel befindlichen Brenzkatechine und mit der Zusammensetzung der Entwicklerlösungen zusammen.

Auf jeden Fall erscheint es uns der Mühe wert, diesen Punkt aufzuklären; ohne die Behauptung Arnolds hinsichtlich der 15mal grösseren Energie des Brenzkatechins gegenüber Hydrochinon anzuerkennen, steht jedoch ausser Frage, dass man in der Praxis bei sonst gleichen Umständen eine bestimmte Bildintensität mit geringeren Mengen Brenzkatechin als mit Hydrochinon erreichen kann. Dem Hydrochinon schliesst sich in der Zusammensetzung noch ein anderes von Lumière und Seyewetz gefundenes und von denselben mit Hydramin bezeichnetes Entwicklungsmittel an.

Dieses wird gewonnen, indem Hydrochinon mit Paraphenylendiamin zusammengebracht wird; die beiden Substanzen bilden eine Verbindung ohne Wasserausscheidung. Das Paraphenylendiamin, welches, wie schon früher erwähnt, entwickelnde Eigenschaften besitzt, hat die Formel $C_6 H_4 (NH_2)_2$; die beiden Amidogene nehmen in dem Benzinkern die Parastellung ein. Das Hydramin liefert in Gegenwart einer kleinen Menge Alkali eine gute Entwicklerlösung, das Lithiumoxyd ist dabei vorzuziehen. Wir verweisen auf die betreffenden Vorschriften im Kapitel: Formeln und Rezepte.

Wir bemerken jedoch, dass eine gemischte Lösung von Hydrochinon und reinem Paraphenylendiamin zu gleichen Teilen das sogen. Hydramin ersetzen kann, indem man damit eine gute Entwicklerlösung erhält.

Die Firmen Hauff und Schering führten 1889 unter der Bezeichnung Adurol ein Bromderivat des Hydrochinons

ein. Die Konstitution desselben ist ganz analog der des Hydrochinons; nur hat man bei dem Adurol an Stelle eines Wasserstoffatomes ein Bromatom im Benzinkern $C_6H_3Br(OH)_2$. Diese kleine Modifikation in der Konstitution scheint auf die entwickelnden Eigenschaften sehr günstig zu wirken.

In der Tat ist das Adurol energischer als das Hydrochinon und ist für Temperatureinflüsse weniger empfindlich (das Hydrochinon entwickelt bei 0 Grad dreimal so langsam als bei 18 Grad). Nach den neueren Versuchen Lüppo-Cramers scheint das Adurol trotz seiner Energie für die Entwicklung von 10- bis 20fach überexponierten Platten sehr gut geeignet zu sein.

XXXV. Kapitel.

Das Eikonogen, das Paramidophenol und das Diamidophenol.

Chemische Konstitution. — Wahrscheinliches Herstellungsverfahren. — Eigenschaften. — Oxydierbarkeit. — Verwendbarkeit des dunkel gewordenen Eikonogens. — Charakter der mit Eikonogen entwickelten Bilder. — Vorteile einer Mischung von Eikonogen mit Hydrochinon. — Warum die Entwickler, welche weniger dichte Bilder entwickeln, einen grösseren Spielraum in der Aufnahmezeit zulassen. — Unschädlichkeit des Eikonogens. — Das Paramidophenol. — Chemische Konstitution und Eigenschaften. — Herstellungsmethode der konzentrierten Paramidophenol-Entwickler. — Paramidophenol-Sodaentwickler. — Oxydation des Paramidophenols und Eigenschaften der Oxydationsprodukte. — Salzsaures Paramidophenol. — Amidol und Diamidophenol. — Chemische Konstitution. — Herstellung. — Eigenschaften.

Das Eikonogen wurde 1889 von Dr. Andresen in Berlin entdeckt und wurde daher nach dem Hydrochinon eingeführt. Es hat die chemische Formel:

$$C_{10}H_5\begin{cases}SO_3Na\\OH\\NH_2\end{cases}.$$

Es ist demnach das Natronsalz eines Amido-schwefelsauren Derivates des Naphtols, und zwar das amido-beta-naphtol-

beta-monosulfonsaure Natron. Die Kette der chemischen Formel des Naphtalins ist, wie man sieht:

α_4 α_1

β_4 β_1

β_3 β_2.

α_3 α_2

Substituiert man in dieser Kette für α_1 die Gruppe NH_2, für β_1 die Gruppe OH (wodurch das Naphtalin in Naphtol umgewandelt wird), in β_2 die Sulfongruppe, so ergibt sich die Formel des Eikonogens. Die Herstellungsweise ist nicht bekannt; wahrscheinlich wird dieselbe von den üblichen chemischen Synthesen ähnlicher organischer Präparate nicht viel abweichen. Vielleicht kann man es durch vorherige Umwandlung des Beta-Naphtols (welches aus dem Teernaphta gewonnen wird) in Nitrosulfoderivat und nachheriger Reduktion dieses letzteren in Amidosulfoderivat und darauffolgender Behandlung mit Aetznatron gewinnen.

Das Eikonogen stellt ein schmutzig weisses, in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver dar. Die wässerige Lösung ist sehr schwach gefärbt, in Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Salzen färbt sie sich grün. Das Eikonogen kann mit blossem Alkali entwickeln, die Entwicklung des Bildes geht jedoch mit Sulfitzusatz besser vor sich und auch die Haltbarkeit der Lösung ist in diesem Falle eine bessere. Mit blossem Sulfit entwickelt es nur langsam und unvollkommen. Die Eikonogenlösungen neigen vielleicht weniger zum Oxydieren, als die übrigen Entwickler, auch färben sich dieselben nicht so tief braun.

Die in so manchen photographischen Handbüchern aufgestellte Behauptung, dass das Eikonogen mit dem Sauerstoff der Luft keine braungefärbten Oxydationsprodukte liefert, ist jedoch unrichtig. Die der Lufteinwirkung ausgesetzten alkalischen Eikonogenlösungen färben sich, wenn auch weniger schwarzbraun wie Pyrogallussäure, ungeachtet der obwaltenden Umstände, früher oder später, mehr oder weniger tief braun.

Die wässerige Eikonogenlösung mit Sulfitzusatz oxydiert sich sehr langsam an der Luft; in Gegenwart von Aetzalkalien oder Alkalikarbonat oxydiert sie sich jedoch ziemlich rasch und wird dunkel. Durch Natriumsulfitzusatz wird die Oxydierung verzögert, jedoch nicht verhindert. Mit kaustischen

Alkalien ist die Oxydierung eine sehr rasche, mit Alkalikarbonat jedoch weniger rasch.

Die Reduktionskraft des Eikonogens ist geringer als die des Hydrochinons, wodurch man genötigt ist, ersteres in grösserer Menge für die Herstellung der Entwicklerlösungen zu gebrauchen. Die Versuche mit Silbernitrat ergeben, dass von Eikonogen gegenüber dem Hydrochinon die doppelte Menge erforderlich ist, um dasselbe Quantum reduzierten Silbers zu erhalten. Das Eikonogen ist auch in festem Zustande der Oxydation unterworfen und wird daher dunkel, wenn es nicht sorgfältig aufbewahrt wird.

An dieser Stelle erscheint es uns zweckmässig, auf eine von Herrn L. Morselli angegebene Methode für die Ausnutzung des dunkel gewordenen Eikonogens („Progresso Fotografico“, 1. Jahrg., S. 101) aufmerksam zu machen. Diese Methode gründet sich auf die Tatsache, dass, während die Oxydationsprodukte des Eikonogens und das Eikonogen selbst, welche, wie wir gesehen haben, ein Natronsalz der Amido-Beta-Naphtol-Beta-Monosulfosäure ist, in Wasser löslich ist, die Säure dagegen nur sehr wenig löslich ist. Löst man daher das unreine Eikonogen in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, so bleiben nur die Oxydationsprodukte des Eikonogens gelöst, während dessen organische Säure gefällt wird. Behandelt man diese Säure mit Aetznatron, so gewinnt man noch löslichen Entwickler. Nach Morselli sollen 100 g dunkel gewordenen Eikonogens mit 100 ccm reiner Schwefelsäure und 150 ccm Wasser behandelt werden; es entsteht dabei ein flockiger Niederschlag, den man filtriert und zunächst mit angesäuertem Wasser auswäscht und dann mit verdünnter Natriumsulfitlösung behandelt; zuletzt wird derselbe gepresst und getrocknet. Diese trockene Substanz kann mit Sulfit und Alkali (in etwas grösserer Menge) als Entwickler verwendet werden. Der Autor bemerkt, dass es vorteilhaft sei, diesen so gereinigten Entwickler zum Gebrauch dem frischen Produkt zu gleichen Teilen zuzusetzen.

Die Eikonogenlösung mit Natriumkarbonat und besonders mit Kaliumkarbonat gibt ein sehr energisch arbeitendes Bad. Es ist jedoch nicht möglich, mit dem Eikonogen so intensive Bilder zu erhalten wie mit dem Hydrochinon oder mit der Pyrogallussäure.

Das blauschwarz reduzierte Silber des Bildes ist gewöhnlich nicht sehr dicht. Das Eikonogen liefert daher zu durch-

sichtige und infolgedessen zu weiche Bilder. Durch diese Eigenschaft bildet es einen Gegensatz zu dem Hydrochinon, welches zu dichte Bilder liefert. Es ist daher leicht verständlich, wie vorteilhaft es ist, eine Mischung der beiden Entwickler Hydrochinon und Eikonogen herzustellen. Manche behaupten, dass mit dem Eikonogen ein grösserer Spielraum in der Aufnahmezeit möglich sei; wir konnten dieses jedoch nicht konstatieren. Es liegt jedoch auf der Hand, dass sowohl bei dem Eikonogen, wie bei jedem anderen nicht zu dicht arbeitenden Entwickler eine gewisse Ueberschreitung der Aufnahmezeit zulässig ist, ohne dass dabei ein zu dichtes, langsam kopierendes Bild entsteht.

In einem Eikonogen-Negativ werden infolge der grösseren Durchsichtigkeit des Bildes stets die zartesten Details in den Lichtern zum Vorschein kommen. In einem mit Hydrochinon entwickelten Bilde können die Lichter so dicht werden, dass man keine Details mehr erkennen kann. Neben diesem Vorteil hat man aber auch den Nachteil, dass diese Negative meistens einer Verstärkung benötigen, um mit den gewöhnlichen empfindlichen Papieren brillante Bilder zu liefern.

Eine gute Eigenschaft des Eikonogens ist seine Unschädlichkeit, doch tritt bei allen übrigen Entwicklern, mit Ausnahme der Pyrogallussäure, keine unangenehme Erscheinung hervor, obwohl einige weniger unschädlich sind als das Eikonogen. Dem Eikonogen analog ist das Diogen der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation. Es enthält nur eine Sulfongruppe (HSO_3) mehr in der Stellung β_4.

Diese Firma hat auch unter der Bezeichnung Imogensulfit ein Produkt in den Handel gebracht, welches wahrscheinlich eine Verbindung oder eine Mischung von Eikonogen mit Alkalisulfiten ist. Man erhält mit dieser Substanz eine vorzügliche Entwicklerlösung mit dem blossen Zusatz von Alkali.

* * *

Ueber die chemische Konstitution des Paramidophenols haben wir im XXIX. Kapitel bereits gesprochen. Es kann als eine Karbolsäure $C_6 H_5 OH$ oder als ein Phenol angesehen werden, bei dem ein Wasserstoffatom (und zwar dasjenige, welches zu der OH-Gruppe die Parastellung einnimmt) durch eine Amidogengruppe NH_2 ersetzt wurde.

Das Paramidophenol stellt eine weissliche, auch in festem Zustande sehr leicht oxydierbare und dunkel werdende Sub-

stanz vor. Die vollständige Konservierung selbst der festen Substanz ist infolgedessen sehr schwer. Das Paramidophenol ist in Wasser verhältnismässig wenig löslich, und zwar im Verhältnis 1 : 100. In Alkohol ist es leichter löslich. In Anbetracht der geringen Löslichkeit des Produktes kann man konzentrierte Lösungen nur durch Zusatz von Stoffen, welche dasselbe in viel grösserer Quantität auflösen als das Wasser, erhalten. Selbst durch die Gegenwart von Alkalisulfiten und Alkalikarbonaten wird die Löslichkeit des Paramidophenols nicht wesentlich erhöht, sie wird dagegen durch Aetzkali und Aetznatron bedeutend erhöht; auf diese Weise kann man konzentrierte Paramidophenol-Lösungen herstellen, welche in ganz gefüllten und gut verschlossenen Gläsern sich lange halten. Der Rest einer angebrochenen Flasche wird aber in kurzer Frist braun, wenn man dieselbe nicht mit Wasser nachfüllt. Das Paramidophenol mit kaustischen Alkalien bildet einen sehr energischen Entwickler; es bietet jedoch sämtliche an der betreffenden Stelle erwähnten Nachteile der mit kaustischen Alkalien hergestellten Entwickler.

Einen gebrauchsfertigen, d. h. nicht zu verdünnenden Entwickler mit Paramidophenol kann man mit Natriumsulfit und Natriumkarbonat nach der später anzugebenden Vorschrift herstellen. Diese Lösung ist etwas weniger energisch als die vorher angegebene, kann aber ebenfalls vorzügliche Dienste leisten.

Unter den organischen Entwicklern oxydiert sich das Paramidophenol am leichtesten. Die wässerige Paramidophenol-Lösung wird an der Luft rascher dunkel als das Eikonogen und viel rascher als das Hydrochinon. Das dunkle Oxydationsprodukt des Paramidophenols in wässeriger Lösung setzt sich am Boden ab, da es unlöslich in demselben ist; in Alkali löst es sich jedoch auf.

Eine wertvolle Eigenschaft des Paramidophenols besteht darin, dass selbst das dunkel gewordene Produkt die Gelatine nicht färbt. Bei dem Eikonogen und Hydrochinon besteht dagegen stets eine gewisse Neigung der Oxydationsprodukte, die Gelatine zu färben. Mit Paramidophenol ist es aber möglich, klarere Negative zu erhalten, weil man mit denselben noch entwickeln kann, auch wenn das Bad etwas dunkel geworden ist.

Das Paramidophenol hat aber den Nachteil, dass es noch schwächere Negative liefert, als das Eikonogen; diese Negative

lassen sich allerdings mit grosser Leichtigkeit kopieren. Die auf gewöhnlichen Papieren erhaltenen Drucke sind jedoch im allgemeinen zu flau. Bei der allgemeinen Beschreibung des Entwicklungsvorganges sagten wir, dass die Farbe und die Intensität des Bildes teils von der Farbe des Silberniederschlages, teils von den in dem Bilde zurückbleibenden Oxydationsprodukte des Entwicklers abhängig ist. Da nun die Oxydationsprodukte des Paramidophenols fast gar keine Neigung haben, sich mit der Gelatine zu verbinden oder an derselben zu haften, so können sie auch nicht so leicht von dem Silber des Bildes zurückgehalten werden, was wahrscheinlich auch zu der geringen Intensität des Bildes beiträgt. Der Körper, welcher sich bei der Oxydation des Paramidophenols bildet, ist wahrscheinlich ein Chinonimid.

Zum Schlusse erwähnen wir noch, dass ausser dem Paramidophenol als freie Base, auch das salzsaure Paramidophenol im Handel vorkommt. Dessen Formel ist folgende:

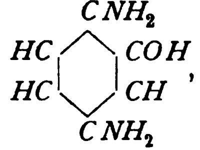
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right.\cdot HCl.$$

Es bildet weisse, mehr oder weniger feine Kristalle und besitzt vollkommen analoge photographische und chemische Eigenschaften mit dem Paramidophenol. Es hat nur den grossen Vorteil, dass es sich sowohl in festem Zustande als auch in Lösung viel besser hält als die freie Base. In alkalischer Lösung zeigt es ein analoges Verhalten. Da das salzsaure Salz weniger wirksame Substanz enthält als die freie Base, so muss man etwas mehr (annähernd ein Drittel mehr) davon nehmen.

Nachdem die Eigenschaften des Paramidophenols angegeben worden sind, so lässt sich begreiflicherweise mit diesem wie mit dem Eikonogen eine Mischung mit einem anderen photographisch entgegengesetzt sich verhaltenden Entwickler herstellen. Auf diese Weise kann man die drei Eigenschaften: Rasche Reduktion, grosse reduzierende Kraft und Intensität des Bildes miteinander vereinigen.

Ein weiteres, für die Praxis sehr nützliches Entwicklungsmittel ist das von der Firma Hauff in Feuerbach (Württemberg) 1892 in den Handel gebrachte Diamidophenol oder auch Amidol genannt. Heute wird dieser Entwickler ausserdem auch von der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation und von der Firma Lumière in Lyon hergestellt.

Das Diamidophenol hat die chemische Formel:



es enthält daher zwei Amidogengruppen in der Parastellung und eine Hydroxylgruppe.

Die Fabrikation dieser Substanz, welche allerdings nicht in den Einzelheiten bekannt ist, bietet durchaus keine Schwierigkeiten. Auch für dieses wie für das Paramidophenol ist das Ausgangsprodukt die Karbolsäure. Durch Behandlung der Karbolsäure mit Salpetersäure in der Wärme und unter besonderen Bedingungen wird erstere in Dinitrophenol verwandelt:

$$\underset{\text{Karbolsäure}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Dinitrophenol}}{C_6H_3\left\langle{(NO_2)_2 \atop OH}\right.} + 2H_2O.$$

Das Dinitrophenol wird dann mit Wasserstoff im Entstehungsstadium, der z. B. mit Salzsäure und Zink gewonnen werden kann, behandelt. Durch die Einwirkung des Wasserstoffes verwandelt sich das Dinitrophenol in Diamidophenol nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Dinitrophenol}}{C_6H_3\left\langle{OH \atop (NO_2)_2}\right.} + \underset{\text{Wasserstoff}}{6H_2} = \underset{\text{Diamidophenol}}{C_6H_3\left\langle{OH \atop (NH_2)_2}\right.} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}.$$

Das Diamidophenol bildet ein grauweisses kristallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver. In festem Zustande oxydiert es sich sehr langsam; in wässeriger Lösung geht die Oxydation dagegen mit grosser Schnelligkeit vor sich und ruft zunächst einen rötlichen Ton hervor, der dann ins Braune übergeht. Ueber die Oxydationsprodukte des Diamidophenols kann man nichts Genaueres angeben, da solche bisher noch nicht genügend studiert wurden.

Das Diamidophenol besitzt auch ohne Alkalikarbonat eine grosse Energie. Die schwachen alkalischen Eigenschaften des Natriumsulfites genügen schon, seine entwickelnde Kraft anzuregen.

Unter allen heute bekannten Entwicklern entwickelt das Amidol ohne kohlensaure Alkalien am besten. Diese Eigenschaft des Amidols, ohne Alkali zu entwickeln, bildet dessen

Hauptvorzug, da solche Entwicklerlösung auch nicht im mindesten die Gelatine angreifen. Diese Eigenschaft verdankt das Amidol wahrscheinlich seiner chemischen Konstitution, denn es kommen darin zwei Amidogengruppen (NH_2) vor, welche unter Umständen analog wie die Alkalien sich verhalten können.

Dies ist bereits bei der allgemeinen Besprechung der Entwickler hervorgehoben worden. Das Amidol hat ferner noch den Vorteil mit dem Paramidophenol gemein, dass es die Gelatine gar nicht färbt, auch wenn es infolge der Oxydation etwas dunkel geworden ist. Indessen werden die mit Amidol entwickelten Bilder oft, wie bei dem Paramidophenol, zu wenig intensiv, so dass sie der Verstärkung bedürfen.

Dieser Fehler tritt jedoch schwächer auf, wenn man nicht allzu grosse Sulfitmengen verwendet. Eine zu grosse Sulfitmenge, welche, wie an anderer Stelle erwähnt, überhaupt nicht zu empfehlen ist, übt bei dem Amidol einen noch schädlicheren Einfluss aus, weil diese Entwicklerlösungen keine Alkalien enthalten, welche zur Kraft des Bildes beitragen. Nicht selten dürften mit Amidol erzielte Misserfolge von einer zu grossen Sulfitmenge herrühren; die rationell hergestellten Bäder geben im allgemeinen günstige Resultate. Die Reinheit des Sulfites ist bei dem Amidol noch wichtiger als bei den übrigen Entwicklungsmitteln und darf dasselbe daher nur ganz geringe Sulfatmengen oder sonstige Unreinheiten enthalten. Das Amidol liefert einen schönen, schwarzgrauen, relativ durchsichtigen Silberniederschlag; infolge dieser angenehmen Farbe ist das Amidol besonders geeignet zur Entwicklung von Bromsilber-Gelatinepapieren.

Das Amidol besitzt ein erhebliches Reduktionsvermögen und kann daher in verdünnteren Lösungen als bei den übrigen Entwicklern nützlich verwendet werden. Die Energie der Amidol-Entwicklerlösungen und die Intensität der damit entwickelten Bilder, können durch einen kleinen Zusatz von Alkalikarbonat erhöht werden; man bekommt jedoch dadurch nicht selten Schleier, d. h. eine schwache Reduktion der Silbers auch an den nicht belichteten Stellen des Negativs.

Die mit Amidol hergestellten Entwicklerlösungen halten sich selbst in ganz gefüllten, hermetisch geschlossenen Flaschen nur sehr kurze Zeit; es empfiehlt sich daher, solche Bäder alle zwei bis drei Tage frisch anzusetzen.

Unter allen Entwicklern arbeitet das Amidol vielleicht am raschesten; das Bild erscheint im Amidolentwickler fast

augenblicklich, während bei den anderen Entwicklern eine gewisse Zeit hierzu erforderlich ist. Das Amidol hat jedoch den Nachteil, dass es für Bromkalium und für die Verzögerer überhaupt wenig empfindlich ist. Wir haben bei Ueberexposition bis zu 20 g Bromkalium pro Liter Entwickler zugesetzt, ohne dass dasselbe der Wirkung derselben abgeholfen hätte.

Unter der Bezeichnung Amidol befindet sich im Handel gewöhnlich nicht das Diamidophenol, sondern dessen salzsaures Salz. Letzteres hat die Formel:

$$C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} OH \\ (NH_2)_2 \end{matrix} \right. 2\,HCl,$$

und enthält etwa 57 Prozent eigentliches Diamidophenol. Die später angegebenen Vorschriften beziehen sich auf Diamidophenol (freie Base); bei Verwendung des salzsauren Salzes sind weit grössere Mengen erforderlich. Da das salzsaure Diamidophenol einen geringeren Wert besitzt, als das Amidol, so ist es nützlich, den Unterschied der beiden Produkte zu kennen. Zu diesem Zwecke setzt man zu einer mit Salpetersäure angesäuerten und gekochten Amidollösung eine kleine Menge Silbernitratlösung und beobachtet, ob ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht.

Wir konstatieren, dass das Amidol nicht immer günstige Resultate ergibt. Dies ist der Unbeständigkeit bei der Fabrikation zuzuschreiben und vielleicht der unvollkommenen Reduktion kleiner Quantitäten flüchtigen Nitrophenols. Der von uns meist beobachtete Uebelstand besteht in der zu grossen Schwäche des entwickelten Bildes, dem in keiner Weise durch Vermehrung der Menge der Entwicklersubstanz abzuhelfen ist. Denselben Fehler hat man bei Verwendung von schon dunkel gewordenem, festem Amidol zum Ansetzen der Lösungen.

*   *   *

Ein Entwickler, welcher den Eigenschaften nach dem Amidol entspricht, ist das von den Herren Lumière 1897 studierte und eingeführte Diamidoresorcin, dessen Konstitution folgender chemischen Formel entspricht:

$$\begin{matrix} & COH & \\ HC & & CNH_2 \\ HC & & COH \\ & CNH_2 & \end{matrix}.$$

Es ist somit ein Resorcin, in dem zwei Wasserstoffatome durch zwei NH_2-Gruppen substituiert wurden.

Das Herstellungsverfahren des Diamidoresorcin ist nicht angegeben worden; wir bemerken jedoch, dass man es in analoger Weise wie das Diamidophenol gewinnen kann, d. h. durch Reduktion des Dinitroresorcins, welch letzterer Körper leicht durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf eine essigsaure Lösung von Resorcin hergestellt werden kann. Das Resorcin ist ein aus Teerderivaten hergestelltes Produkt und findet bei der Fabrikation einiger Farben ziemlich häufig Verwendung.

Auch das Diamidoresorcin vermag, wie das Amidol, ohne Alkali zu entwickeln, weil in seinem Molekül zwei Amidogengruppen gegenwärtig sind. Dieser Entwickler scheint für die Wirkung von Bromkalium empfindlicher zu sein, als das Amidol und bietet daher die Möglichkeit, Ueberexpositionen zu korrigieren.

Das Diamidoresorcin hat dessenungeachtet in der allgemeinen Praxis keinen Eingang gefunden. Wir haben damit stets geringere Erfolge gehabt, als mit dem Diamidophenol, namentlich in Bezug auf Intensität des Bildes. Interessant sind die Versuche der Herren Lumière und Seyewetz mit Triamidophenol und Triamidoresorcin; ohne Alkali und ohne Sulfit geben sie ein sehr schwaches Bild, mit Alkali schleiern sie immer.

XXXVI. Kapitel.

Metol und Glycin. Andere neuere Entwickler. Einfluss der Temperatur bei der Entwicklung.

Konstitution und Eigenschaften des Metols. — Eigenschaften des Metols als Entwickler. — Fähigkeit des Metols, Bilder von richtiger Intensität zu liefern. — Eigenschaft des Metols, die Energie anderer beigemischter Entwickler zu erhöhen. — Glycin. — Konstitution und Eigenschaften. — Entwickelnde Eigenschaften. — Fähigkeit, sehr klare Negative zu liefern. — Neuere Entwickler und Eigenschaften einiger derselben. — Reaktionen der verschiedenen Entwickler mit dem Ammoniumpersulfat.

Das Metol und das Glycin sind zwei sehr wichtige Entwickler, welche von der Firma Hauff in Feuerbach fast gleichzeitig (1891) mit dem Amidol in den Handel gebracht

wurden. Mit dem Namen Metol bezeichnet man ein schwefelsaures Derivat des Methylparamido-Metacresols, welch letzteres die chemische Formel

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ CH_3 \\ NH, CH_3 \end{cases}$$

hat. Es bildet eine grauweisse, pulverförmige, in Wasser ziemlich leicht lösliche Substanz, welche sich in festem Zustande und in gut verschlossenen Gläsern ziemlich gut, jedoch nicht ganz vollkommen hält, da sie auch in festem Zustande oxydiert und dunkel wird.

Seine Lösungen wirken in Gegenwart von Natriumsulfit und Alkalikarbonat (Natrium- oder Kaliumkarbonat) als energischer Entwickler. Das Metol besitzt eine grosse Reduktionskraft und arbeitet mit bemerkenswerter Schnelligkeit. Die Intensität der Metolbilder ist geringer als die der Hydrochinonbilder; immerhin ist sie für alle Fälle vollkommen hinreichend. Das Metol und das Glycin sind eigentlich, unseres Erachtens, zwei der wenigen Entwickler, welche allein im stande sind, fast richtig gedeckte Bilder zu liefern. Die damit erhaltenen Negative sind weder zu gedeckt, was zu harte Bilder zur Folge hätte, noch zu weich, was eine Verstärkung bedingen würde, um gute Bilder auf irgend welchen Papieren zu liefern.

Wegen dieser Eigenschaft ist das Metol in einzelnen Fällen empfehlenswerter als die Pyrogallussäure und das Hydrochinon, weil man bei zu kurzen Expositionen, wie dieses bei den unter ungünstigen Lichtverhältnissen gemachten Momentaufnahmen der Fall ist, damit längere Zeit entwickeln und somit feine Details auch in den Schatten erscheinen lassen kann, ohne dabei in den Lichtern zu grosse Deckung zu erhalten.

Die gebrauchsfertige Metolentwicklerlösung hält sich in ganz gefüllten und gut verschlossenen Flaschen sehr lange. An der Luft oxydiert sie sich mit mässiger Schnelligkeit und färbt sich dunkel; diese dunkle Färbung hat jedoch auf die Gelatine keinen grossen färbenden Einfluss. Das durch Metol reduzierte Silber hat eine schöne grauschwarze Farbe.

Interessant scheint uns folgende von uns beobachtete Eigenschaft des Metols zu sein. Mit anderen Entwicklern, auch in kleinen Mengen gemischt, erhöht es die Energie und die Reduktionskraft dieser letzteren. Eine schwache Hydrochinon-

lösung (0,5 prozentig) mit kleinen Mengen Alkalikarbonat, ist z. B. ungenügend, um ein brauchbares Bild zu entwickeln; setzt man dagegen zu dieser Lösung eine geringe Menge Metol (0,2 bis 0,3 g pro Liter), so wird die Lösung viel wirksamer und kann gute Resultate liefern.

Es scheint, als ob das Metol durch seine grössere Reduktionskraft, sozusagen die Zersetzung der belichteten Bromsilberteilchen einleitet, so dass, nachdem das Gleichgewicht der Moleküle auf diese Weise gestört ist, ein anderer, auch weniger energisch wirkender Entwickler im stande ist, die Reduktion fortzusetzen. Diese Eigenschaft kommt übrigens auch anderen energischen Entwicklern zu; nach unseren Beobachtungen macht sie sich jedoch bei dem Metol in Verbindung mit Hydrochinon ganz besonders bemerkbar. Die grosse Energie des Metols verursacht nicht selten einen schwachen Schleier, der aber nach dem Fixieren kaum bemerkbar ist. Es sei wiederholt, dass das Metol allein, besonders bei kurzen Aufnahmen den Vorzug verdient. Für den allgemeinen Gebrauch empfiehlt sich besonders die nach der später angegebenen Vorschrift hergestellte Metol-Hydrochinonmischung. Für überexponierte Negative eignet sich dagegen das Metol durchaus nicht.

* * *

Das Glycin stellt ein Para-Oxyphenylglycin nach der chemischen Formel

$$C_6H_4 \langle {}^{OH}_{NH \cdot CH_2 COOH}$$

vor. Nach den Angaben der Patentschrift der Firma Hauff soll diese Substanz durch Einwirkung der Chlor-Essigsäure auf Amidophenol erhalten werden.

Das Glycin Hauff ist ein salzsaures, das Glycin Agfa (Akt.-Ges. für Anilinfabrikation) dagegen ein schwefelsaures Salz der oben angegebenen Verbindung. Das Glycin stellt ein graugelbes, in Wasser leicht lösliches, unangenehm nach Karbolsäure riechendes Pulver vor.

Die Entwicklerlösung mit Sulfit und Alkalikarbonat ist fast farblos und hält sich so, wenn sie in ganz gefüllten, gut verkorkten Flaschen aufbewahrt wird. Das Glycin unterscheidet sich von den anderen besprochenen Entwicklern Amidol und Metol durch das langsamere Arbeiten. Es

reduziert daher weniger rasch und besitzt auch ein geringeres Reduktionsvermögen als das Amidol. In der Tat muss man von Glycin die doppelte bis dreifache Menge des Amidols nehmen. Wegen der geringen Reduktionsenergie vermag das Glycin vollkommen schleierfreie Negative zu liefern; es verursacht ausserdem keinerlei Färbung der Gelatine.

Aus diesen Gründen sind die mit Glycin entwickelten Negative äusserst klar; ein solcher Entwickler kann in manchen Fällen, wie z. B. bei der Mikrophotographie und bei Reproduktionen, vorzügliche Dienste leisten. Nach unseren Erfahrungen kann eine richtig belichtete Platte bis zu $^1/_2$ Stunde im Glycinbade belassen werden, ohne dass ein merklicher Schleier zu beobachten wäre. Die Glycinlösung nach der an anderer Stelle angeführten Vorschrift von Hübl eignet sich vorzüglich für die Entwicklung zweifelhaft belichteter Platten. Zu diesem Zwecke verdient es vielleicht den Vorzug vor allen anderen Entwicklern, da durch sein schleierfreies Arbeiten, durch seine Eigenschaft, nie ein zu dichtes Bild zu liefern und dadurch, dass sich die Energie des Bades leicht regulieren lässt, die Möglichkeit geboten ist, auch bei sehr verschiedenen Aufnahmezeiten gleichmässig gute Bilder zu erlangen.

* * *

In den letzten Jahren hat sich die Liste der Entwickler nicht unbedeutend vergrössert. Ueber manche der neuen Produkte kann keine Mitteilung gemacht werden, da im allgemeinen weder die chemische Konstitution, noch das Herstellungsverfahren bekannt ist.

Das Diphenol wurde 1897 von der Firma Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. eingeführt und später von der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation hergestellt. Im allgemeinen kommt es als konzentrierter Entwickler in den Handel, in welchem, soviel man sagen kann, das Diamidophenol die wirksame Substanz ist. Man gibt ihm folgende Formel:

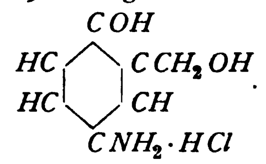
$$\begin{array}{ccccc} & CH \quad CNH_2 & & CH \quad CH & \\ HC & \langle \qquad \rangle & C-C & \langle \qquad \rangle & CNH_2. \\ & COH \quad CH & & CH \quad CH & \end{array}$$

Das Diphenol enthält kaustisches Alkali. Nach Dr. Precht soll das Diphenol nach dem Glycin, dessen Resultate analog sind, einen weit grösseren Spielraum in der Aufnahmezeit zulassen, als dieses bei anderen Entwicklern der Fall ist.

Diese entwickelnden Eigenschaften des Diphenols sind jedoch von Dr. Andresen nicht bestätigt worden, und glauben wir deswegen, dass es empfehlenswerter ist, sich bei unsicherer Aufnahmezeit des Glycins zu bedienen.

Dr. Precht bemerkt, dass das Diamidooxyphenyl auch ohne Alkali, ja sogar in Gegenwart von geringen Mengen Salzsäure zu entwickeln vermag. Dieser Umstand wäre allerdings sehr interessant, weil bisher kein organischer Entwickler bekannt ist, der in saurer Lösung zu entwickeln vermag. Indessen stimmen die Erfahrungen Dr. Andresens auch über diesen Punkt damit nicht überein.

Das Ortol (Hauff oder Agfa) scheint nicht ein einziger Körper, sondern eine Mischung von Hydrochinon und Methylorthoamidocresol zu sein. Letzteres ist dem Metol analog, nur stehen die OH- und NH_2-Gruppen nicht in der Para-, sondern in der Orthostellung. Das von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Ende 1901 eingeführte Edinol hat die Formel:



Es kann daher als salzsaures Meta-amido-ortho-oxybenzyl-Alkohol angesehen werden. Es ist sehr energisch, jedoch auch sehr leicht oxydierbar und daher wenig haltbar. Es kann bei der Entwicklung von kurz belichteten Platten oder von kontrastreichen Bildern vorzügliche Dienste leisten.

Dr. Scholz studierte die entwickelnden Eigenschaften der Sulfoderivate des Diamidonaphtols und fand, dass diese ohne Alkalizusatz zu entwickeln vermögen. Wir werden die Gebrauchsanweisungen und Vorschriften auch für einige neuere Entwickler geben, bemerken jedoch an dieser Stelle, dass die stetige Einführung neuer organischer Entwickler keine Besserung mit sich bringt, da die heute zu Gebote stehenden Entwickler allen Anforderungen entsprechen; da nun ausserdem diese die Probe in der Praxis bestanden haben, so glauben wir, empfehlen zu müssen, wenigstens einstweilen diesen den Vorzug zu geben.

* * *

Die Unterschiede eines Entwicklers von dem anderen festzustellen, kann in vielen Fällen sehr nützlich sein, gehört

aber lediglich in das Gebiet der chemischen Analysen und Untersuchungen, welche nicht von jedem ausgeführt werden können; sie können dazu dienen, im allgemeinen die chemische Konstitution einer gewissen Substanz, welche als Entwickler wirkt, festzustellen. Indessen gibt es für mehrere gewöhnliche Entwickler einige charakteristische Reaktionen, welche als Unterscheidungsmittel derselben voneinander dienen können. Für vier der gewöhnlichen hat Liesegang die folgende Reaktionstabelle angegeben:

Reagens	Entwickler			
	Pyrogallussäure	Hydrochinon	Paramidophenol	Eikonogen
Vanadinsaures Ammoniak	blaugrün	farblos	blauschwarz	Karmin
Kalium-bichromat	braungelblicher Niederschlag	langsamer gelblicher Niederschlag	sofortiger schwarzer Niederschlag	braungelblicher Niederschlag
Uebermangansaures Kali	brauner Niederschlag	Entfärbung	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag
Rotes Blutlaugensalz	keine Färbung	keine Färbung	tief violett	keine Färbung
Silbernitrat	schwarzer Niederschlag	graublau	weiss: Lösung violett	licht-olivgrüner Niederschlag

Auf dem Photographischen Kongresse in Florenz im Mai 1899 haben wir das Ammoniumpersulfat als Reagens angegeben, weil dieses mit vielen Entwicklern eine charakteristische Reaktion gibt. Bei einigen derselben ist die Reaktion so charakteristisch, dass man sie mit Bestimmtheit nachweisen kann. Nachstehend führen wir die von einer fünfprozentigen Ammonium-Persulfatlösung mit den verschiedenen wässerigen Entwicklerlösungen gegebene Reaktion an.

Diamidophenol. Rosafärbung, welche nach und nach ins Braune übergeht, indem gleichzeitig eine Trübung der Flüssigkeit und darauf nach vielen Stunden ein brauner Niederschlag entsteht.

Metol. Sehr schöne, stets intensiver werdende violette Färbung, die Flüssigkeit bleibt auch nach mehreren Stunden fast klar.

Eikonogen. Nach kurzer Zeit bildet sich ein voluminöser, weisser kristallinischer Niederschlag, welcher wahr-

scheinlich eine Verbindung des Eikonogens mit dem Persulfat ist. Infolge des Persulfatüberschusses oxydiert sich jedoch der weisse Niederschlag und löst sich zu einer stets dunkler werdenden, braunen Flüssigkeit auf. Vorübergehend erwähnen wir, dass der weisse Niederschlag sich ziemlich gut hält, wenn man denselben sofort auf dem Filter wäscht, und dass derselbe, mit Natriumsulfit und Soda gemischt, einen vorzüglichen Entwickler gibt.

Glycin. Das Glycin scheint gegen die Oxydation die grösste Widerstandsfähigkeit zu besitzen, da mehrere Stunden erforderlich sind, bis sich die Flüssigkeit färbt, und erst nach 12 Stunden tritt eine schwach violette Färbung ein.

Hydrochinon. Färbt sich langsam und schwach gelb. Nach mehreren Stunden geht die Färbung ins Braune über und in der Lösung bilden sich schöne, sehr lange, nadelförmige, dunkelgrüne Kristalle, welche in kaltem Wasser gar nicht, in warmem Wasser dagegen zu einer gelblichen Flüssigkeit leicht löslich sind; bei verdünnten Lösungen bilden sie sich nicht. Dem Aussehen nach könnte man diesen Körper für Chinhydron oder grünes Hydrochinon halten; wenn man aber das grosse Oxydationsvermögen des Persulfates berücksichtigt, so müsste eine Umwandlung des Hydrochinons in Chinon stattfinden. Auf jeden Fall handelt es sich jedoch um ein Sulfoderivat, denn wir konnten die Gegenwart von Schwefel analytisch nachweisen.

Pyrogallol. Färbt sich sofort gelbbraun und wird rasch rotbraun.

Ortol. Sattes Gelb, welches nach und nach braun und nach mehreren Stunden rotbraun wird. —

Nun einige Worte über den Temperatureinfluss auf die Wirkung des Entwicklers. Die Herren Luys und David haben nachgewiesen, dass die Berührung einer Platte mit den Fingern während der Entwicklung einen energischen Eindruck zur Folge hat; in dem entwickelten Bilde beobachtet man um die Finger herum Ausstrahlungen, als ob aus den Händen des Operateurs eine wirkende Kraft gekommen wäre.

Um zu sehen, ob nicht etwa eine chemische Wirkung der Haut der Grund dieser Erscheinung sei, legt man die Hand auf die Glasseite der Platte, indem man die Platte mit der Schicht nach unten, auf zwei Glasstreifen in den Entwickler legt und entwickelt; auch da wiederholt sich dieselbe Erscheinung. Man schliesst daraus, dass diese Wirkung auf

Ausstrahlungen der Hände oder anderer Körperteile zurückzuführen sei.

Die Wirkung solcher Ausstrahlungen des menschlichen Körpers, wie sie aus den Beobachtungen von Luys und David hervorgehen, ist jedoch zweifelhaft, obwohl diese Erscheinung nicht gut zu erklären ist; dass die schwache Wärme des menschlichen Körpers diese Erscheinung hervorrufen könne, ist nicht anzunehmen. Aber Colson, dieser berühmte französische Gelehrte, hat nachgewiesen, dass die in den Entwickler gelegte Platte von einer viel mässigeren Temperatur beeinflusst wird, als die trockene Platte, so dass die Temperatur der Hand ganz gut die Schwärzung mit den Ausstrahlungen an den berührten Stellen herbeiführen kann. Diese Ausstrahlungen erklärt Colson dahin, indem er annimmt, dass durch die Verringerung der Entwicklerteilchen an den Berührungsstellen der Platten andere Teilchen zuströmen und so eine gewisse Bewegung der Flüssigkeit bedingen, durch welche die strahlenartige Schwärzung entsteht. Dass nur die Wärme und keinerlei sonstige Ausstrahlungen diese Wirkung hervorrufen, konnte der Autor mit Bestimmtheit nachweisen, indem er an Stelle der Hand ein erwärmtes Metallstück auf die Platte legte; die Wirkung ist eine vollkommen gleiche wie diejenige der Hand. Die Erscheinung tritt nämlich auf, sowohl wenn das Metall mit der Hand, als auch, wenn es künstlich erwärmt wird; die Maximalwirkung beobachtet man bei vollkommener Ruhe der Flüssigkeit.

Wenn auch diese Versuche zu keiner unmittelbaren Anwendung geeignet sind, so sind sie doch für die Wissenschaft und die Praxis von grossem Interesse. Vor allem beweisen sie, wieviel höher die Empfindlichkeit der im Entwickler angefeuchteten Platte für die physikalische Einwirkung der Wärme ist. Bei dem Licht ist das Gegenteil der Fall, denn eine befeuchtete Platte ist weniger empfindlich für die Wirkung des Lichtes als in trockenem Zustande. Die Wärme erhöht also unbedingt die reduzierende Wirkung des Entwicklers auf das Bromsilber. Nach Colson kann diese Erscheinung in der Physik von Bedeutung sein, indem man sich derselben bedienen könnte, um die auf die Fortpflanzung, Absorption und Ausstrahlung der Wärme Bezug habenden Erscheinungen zu registrieren.

Für den Photographen haben diese Versuche insofern einen Wert, weil sie nachweisen, welche Bedeutung die Tem-

peratur der Entwicklerlösung für die Klarheit des Negativs hat. Es ist sehr wichtig, im Sommer gewisse energische Entwickler vor dem Gebrauche durch Eis abzukühlen oder an einen kühlen Ort zu stellen. Mit dem Amidol ist im Sommer kein guter Erfolg zu erwarten, wenn man es nicht vorher abkühlt.

Auf jeden Fall ist es sehr empfehlenswert, in den heissen Ländern und in der warmen Jahreszeit die Entwicklerschale gut zu bewegen, weil, wie Colson nachweist, dadurch die Schleierbildung bedeutend vermindert wird. Von den Colsonschen Beobachtungen ausgehend, stellte Hauptmann Houdaille Versuche darüber an, welches Verhältnis zwischen der Temperatur des Entwicklerbades und der Zeit der Erscheinung des Bildes besteht. Aus seinen Untersuchungen hat er folgende annähernde Gesetze abgeleitet:

Die Erscheinungszeit des Bildes ist bei ein- und derselben Aufnahmezeit umgekehrt proportional der in Centigraden (Grade nach Celsius) ausgedrückten Temperatur der Lösung. Bei verschiedenen Aufnahmezeiten kann man bei entsprechender Regulierung der Temperatur des Bades stets gleiche Resultate erzielen.

Hauptmann Houdaille hat auf Grund desselben Prinzipes eine Methode ausgearbeitet, um die Intensität des auf zwei verschiedenen Platten auftretenden Schleiers vergleichsweise zu bestimmen; zu diesem Zwecke legte er die Platten, mit der Gelatineseite nach unten, und zwar auf Trägern (Glasstreifen), in eine Entwicklerlösung von 0 Grad, legte eine auf 40 Grad erwärmte Gusseisenplatte von 0,5 kg Gewicht darauf und verglich dann nach 3 Minuten die Intensität des auf beiden Platten erzeugten Schleiers.

Es ist daher vorteilhaft, bei unterexponierten Platten sich lauwarmer Bäder zu bedienen. Freiherr von Hübl hat auch verschiedene Versuche über den Temperatureinfluss gemacht; für das Amidol und für das Glycin stellt er folgende Zahlen fest:

	Temperatur in Grad	Entwicklungsdauer in Sekunden
Glycin	12	138
	17	104
	22	60
Amidol	0	70
	8	48
	16	22

XXXVII. Kapitel.

Verzögerungs- und Beschleunigungsmittel. Korrektion von Ueberexpositionen mit Hilfe der Bisulfite.

Verzögernde Wirkung des Bromkaliums. — Art der Anwendung. — Wahrscheinliche chemische Ursache der verzögernden Wirkung. — Verzögernde Wirkung der citronensauren und chromsauren Alkalien. — Günstiger Einfluss des Blutlaugensalzes bei der Entwicklung. — Beschleunigungsmittel für die alkalischen Entwickler. — Verwendung des Kalium-Metabisulfites und des Acetonsulfites zur Korrektur von Ueberexpositionen. — Praktischer Wert dieser Methode.

Vor der Mitteilung der Vorschriften ist zu erwähnen, dass zu den Entwicklerlösungen ausser den angegebenen noch andere Substanzen zugesetzt werden, welche den Zweck haben, das Erscheinen des Bildes entweder zu beschleunigen oder zu verzögern. Das bekannteste Verzögerungsmittel ist im allgemeinen das Bromkalium. Gewöhnlich wird eine zehnprozentige Bromkaliumlösung hergestellt, die man dem Entwickler tropfenweise zusetzt, in denjenigen Fällen, wo entweder wegen der Ueberexposition oder wegen der Neigung der Platten zum Schleier, sonst keine kontrastreichen Bilder zu erwarten wären.

Durch den Bromkaliumzusatz erzielt man auch eine grössere Bildintensität. Für die Wirkungsweise des Bromkaliums hat man keine genaue Erklärung. Im allgemeinen nimmt man an, dass die verzögernde Wirkung des Bromkaliums dem Umstande zuzuschreiben ist, dass es mit dem Bromsilber ein Doppelsalz von Bromkalium mit Bromsilber bildet, welches gegen die reduzierende Wirkung des Entwicklers widerstandsfähiger ist. Bei den organischen Entwicklern kann jedoch die Wirkung des Bromkaliums dadurch erklärt werden, dass bei der chemischen Reaktion die Gegenwart des einen dieser Reaktionsprodukte diese Reaktion verhindern kann. In Gegenwart eines starken Bromkaliumüberschusses geht die Entwicklung nur in minimalem Grade vor sich. Das Bromkalium zerstört jedoch durchaus nicht das latente Bild, da eine mit bromkaliumreicher Entwicklerlösung behandelte, belichtete Platte zwar kein Bild erscheinen lässt, dasselbe sich aber entwickelt, wenn sie in eine bromkaliumfreie oder mit nur wenig Bromkalium versetzte Lösung gelegt wird. Die verzögernde Wirkung

des Bromkaliums ist jedoch bei den verschiedenen Entwicklern auch eine verschiedene. Einige dieser Entwickler sind für das Bromkalium sehr empfindlich, wie das Eikonogen und das Hydrochinon, andere, wie das Amidol, sind es sehr wenig.

Wie bereits erwähnt, übt das Bromkalium auf den Eisenentwickler die stärkste Wirkung aus, und zwar wahrscheinlich, weil dabei Eisenbromid entsteht. In einigen Handbüchern wird der Gebrauch verdünnter Entwicklerlösungen für die Entwicklung von überexponierten Platten empfohlen.

Dies ist durchaus nicht ratsam; im Gegenteil, für manche Entwickler empfiehlt es sich, im genannten Falle eine konzentriertere Lösung zu verwenden. Nur mit dem Bromkaliumzusatz, und nicht durch Verdünnung der Entwicklerlösung kann man die Folgen der Ueberexposition beseitigen.

Ein energischer Verzögerer ist auch das citronensaure Natron und einige citronensaure Alkalien. Dieselben wirken vielleicht dadurch, dass sie die reduzierende Kraft des Entwicklers vermindern. Weder die Citrate, noch das Bromalkali zerstören das latente Bild. Die zu verwendenden Mengen sind die gleichen, wie für das Bromkalium. Auch die chromsauren Alkalien wurden von uns zuerst als Verzögerer empfohlen; mit diesen kann man in der Tat selbst bei stark überexponierten Platten noch brauchbare Negative erhalten. Die Wirkung der Chromate beruht jedenfalls auf ihrer, der reduzierenden Kraft des Entwicklers entgegen arbeitenden oxydierenden Wirkung, indem auf diese Weise der Entwickler nur an den stärker belichteten Stellen des Negatives arbeiten kann. Das Chromat reduziert sich jedoch sehr rasch, und zwar zum Nachteil des Entwicklers, welcher dabei rascher oxydiert und braun wird. Dies ist eine Unannehmlichkeit, welche nicht zu Gunsten der Chromate spricht. Eine Substanz, welche bei den meisten Entwicklern eine günstige Wirkung ausübt, ist das Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz). Ohne dass es weder als Verzögerer, noch als Beschleuniger bemerkenswert wirkte, kann man mit demselben doch intensive Bilder, richtigere Tonabstufung und eine angenehmere Farbe des reduzierten Silbers erhalten. Bei einigen Entwicklern, wie z. B. bei dem Glycin, scheint es schwach verzögernd zu wirken. Man verwendet es im Verhältnis von 20 bis 30 g pro Liter Entwickler.

Während die Bromalkalien eine energisch verzögernde Wirkung ausüben, zeigen die Chloride der Alkalien fast keine

bemerkbare Wirkung. Dies wurde von Freiherr von Hübl mit Sicherheit nachgewiesen. Wir haben dies ebenfalls gefunden, indem wir, selbst mit einem Zusatz bis zu 30 g Natriumchlorid pro Liter keinen merklichen Einfluss beobachten konnten; es ist daher nicht begreiflich, wie von anderer Seite das Gegenteil behauptet werden kann. Nur bei dem Eisenentwickler können die Chloride infolge der Bildung von Ferrichlorid als Verzögerer wirken.

Die Jodalkalien sind dagegen ziemlich energische Verzögerer, namentlich in einigen Entwicklern, wie z. B. in dem Glycin, und haben ausserdem eine klärende Wirkung, wodurch man sehr oft klarere Bilder erhält. Die Alkalisalze organischer Säuren haben diese verzögernde Wirkung in verschiedenem Grade; so z. B. die essigsauren, die weinsauren, die oxalsauren Salze u. s. w. Die essigsauren Alkalien sind besonders bei Pyrogallussäure als Verzögerer wirksam.

Auch die Borsäure hat, wie wir kürzlich nachweisen konnten, in vielen Entwicklern eine verzögernde Wirkung. Wir empfahlen unter anderm bei dem Paramidophenolentwickler einen Zusatz von 5 bis 10 ccm einer gesättigten Borsäurelösung für je 100 ccm Entwickler. Sehr wichtig für die Praxis ist der Gebrauch der Bisulfite bei der Korrektur von Ueberexpositionen. Dr. Precht machte zuerst auf die Verwendbarkeit des Acetonsulfites Bayer (bei dem das Natriumbisulfit die wirksame Substanz ist) als vorzügliches Mittel bei der Korrektur von Ueberexpositionen aufmerksam. Dr. Precht erkannte jedoch dem Acetonsulfit allein diese Eigenschaft zu und übertrieb etwas dessen Wirksamkeit, indem er annahm, dass selbst tausendfache Ueberexpositionen damit korrigiert werden könnten.

Wir haben jedoch nachgewiesen, dass diese Eigenschaft sämtlichen Bisulfiten gemeinsam ist, dass man aber praktisch jedenfalls keine höheren als 100fache Ueberexpositionen mit denselben zu korrigieren im stande ist, da die dazu erforderliche Menge Bisulfit so gross sein müsste, dass die entwickelnde Kraft des Entwicklers so weit geschwächt werden würde, dass selbst das überexponierte Bromsilber keine genügend kräftigen Bilder liefern würde.

Das wirksamste und wegen seiner Beständigkeit empfehlenswerteste Bisulfit ist das Kalium-Metabisulfit $K_2 S_2 O_5$. Nur bei dem Amidolentwickler, bei dem, da kein Alkali zugegen ist, durch Metabisulfit leicht jede Wirkung zerstört werden kann, haben wir gefunden, dass das Acetonsulfit als Verzögerer bei

Verwendeter Entwickler	10 fache Ueberexposition	20 fache Ueberexposition	40 fache Ueberexposition	160 fache Ueberexposition
Edinol 10 Prozent mit 0,5 Prozent Acetonsulfit	Etwas schwaches, jedoch brauchbares Negativ	Gutes Negativ	Verschleiert	—
Edinol 10 Prozent mit 1,0 Prozent Acetonsulfit	—	Sehr gutes Negativ	Gutes Negativ, etwas grau	—
Edinol 10 Prozent mit 2,0 Prozent Acetonsulfit	—	Gutes, jedoch ein wenig schwaches Negativ	Gutes Negativ	Graues, kontrastloses Negativ
Edinol 10 Prozent mit 3,5 Prozent Acetonsulfit	—	Schwaches Negativ	Etwas schwaches Negativ	Ziemlich gutes Negativ
Edinol 10 Prozent mit 5,0 Prozent Acetonsulfit	—	Desgl.	Desgl.	Schwaches, unbrauchbares Negativ
Metol-Hydrochinon mit 1 Prozent Acetonsulfit	Gutes Negativ	Gutes Negativ	Graues, jedoch brauchbares Negativ	—
Metol-Hydrochinon mit 2 Prozent Acetonsulfit	—	Etwas schwaches Negativ	Gutes Negativ	Gutes Negativ
Metol-Hydrochinon mit 3,5 Prozent Acetonsulfit	—	—	Desgl.	Desgl.
Metol-Hydrochinon mit 5 Prozent Acetonsulfit	—	—	—	Schwaches, unbrauchbares Negativ
Edinol mit 0,5 Prozent Metabisulfit	Gutes, jedoch schwaches Negativ	Gutes Negativ	Graues Negativ	—
Edinol mit 1 Prozent Metabisulfit	—	Desgl.	Gutes Negativ	Negativ mit wenig Kontrast
Edinol mit 2 Prozent Metabisulfit	In jedem Falle ungenügende Deckung			
Metol-Hydrochinon mit 1 Prozent Metabisulfit	—	Sehr gutes Negativ	Gutes Negativ	Ziemlich gutes Negativ
Metol-Hydrochinon mit 2 Prozent Metabisulfit	—	Schwaches Negativ	Sehr gutes Negativ	Gutes Negativ

Ueberexpositionen empfehlenswerter ist; das Acetonsulfit erlaubt nämlich einen grösseren Spielraum im Gebrauche.

Um über die Wirkung des Acetonsulfites und des Metabisulfites eine annähernde Vorstellung zu geben, ist auf nebenstehender Seite eine 1903 von uns veröffentlichte Tabelle über unsere Untersuchungen zusammengestellt worden.

Das dazu verwendete Edinol ist die mit 9 Volumen Wasser verdünnte, konzentrierte Edinollösung des Handels der Firma Friedr. Bayer & Co. Der Metol-Hydrochinonentwickler ist nach der später angegebenen Vorschrift zusammengestellt und enthält 30 g wasserfreie Soda pro Liter. Wenn man bedenkt, dass der Zusatz von Bisulfit zu den alkalischen Entwicklerbädern im Grunde genommen nur eine teilweise Sättigung des gegenwärtigen Alkalis ist, so muss man sich fragen, ob durch eine Verminderung des Alkaligehaltes (auf die Hälfte, ein Viertel oder noch weniger) nicht auf einfachere Weise dasselbe Resultat erreicht werden könnte.

Die Wirkung ist in der Tat eine analoge; indessen ist der Bisulfitzusatz vorteilhafter, namentlich in Gegenwart von Alkalikarbonat, weil wahrscheinlich ein Gleichgewichtsstadium zwischen Bisulfit, Karbonat, und das durch Einwirkung des Bisulfites gebildete Bikarbonat entsteht, so dass die Wirkung eine vollständigere ist und die Bilder, trotz der stark verminderten Reduktionskraft noch kräftig genug ausfallen.

Ueber die Beschleunigungsmittel in den alkalischen Entwicklungsbädern ist wenig zu sagen. Bei der Eisenoxalat-Entwicklung dient hierzu, wie schon an der betreffenden Stelle erwähnt, das Fixiernatron. Diese Substanz hat im allgemeinen in den alkalischen Entwicklern nicht denselben Effekt. Die beste Beschleunigungsmethode bei den organischen Entwicklern besteht in der Erhöhung des Alkaligehaltes durch Zusatz von Alkalikarbonat oder kaustischem Alkali. Bei gewissen Entwicklern kommen, im Falle starker Unterexpositionen, zuweilen durch ein Vorbad von gesättigter Aetzlithiumlösung gute Resultate zu stande; nach 1 bis 2 Minuten wird die Platte aus diesem Bade genommen und mit einem möglichst energischen Entwickler entwickelt. Bei Verwendung kaustischer Alkalien darf man jedoch die an der betreffenden Stelle angeführten Nachteile nicht ausser acht lassen. Auf jeden Fall ist die verdünnte Metol-Entwicklerlösung (Normalrezept mit 4 Teilen oder mehr Wasser) der beste Entwickler für unterexponierte Platten.

XXXVIII. Kapitel.

Herstellungsvorschriften für die Entwicklerlösungen und praktische Angaben über das Entwicklungsverfahren.

Vorschriften für den Pyrogallusentwickler. — Hydrochinonvorschriften. — Zusammensetzung einer Normal-Entwicklerlösung nach Houdaille. — Hydraminentwickler. — Vorschriften für den Eikonogen- und den Hydrochinon-Eikonogenentwickler. — Vorschriften für den Paramidophenol-, Amidol- und Diamidoresorcinentwickler. — Vorschriften für den Metol- und Metol-Hydrochinonentwickler. — Glycinentwickler nach Hübls Vorschriften. — Vorschriften für den Ortol-, Diogen-, Diphenol-, Adurol-Entwickler. — Vorsichtsmassregeln während des Entwickelns. — Standentwicklung und hierzu geeignete Entwickler.

Vorschriften für den Pyrogallusentwickler.

In den nachstehenden Vorschriften ist stets das kristallisierte Natriumsulfit und wasserfreie Soda zu verwenden. Das kristallisierte Natriumsulfit muss rein sein, und ziehen wir aus diesem Grunde das kristallisierte Produkt dem wasserfreien vor, da ersteres leichter rein zu erhalten und dessen Reinheit an dem äusseren Aussehen leicht zu erkennen ist.

Unter wasserfreier Soda verstehen wir das unter der Bezeichnung Soda Solway im Handel vorkommende Produkt, das wir stets hinreichend rein gefunden haben, um es bei jeder Entwicklerlösung verwenden zu können.

Zu der Herstellung von klaren Entwicklerlösungen, die keiner Filtration bedürfen, sollte man destilliertes oder Regenwasser benützen. Das gewöhnliche Brunnenwasser ist jedoch nicht schädlich, nur müssen dann die damit hergestellten Lösungen noch filtriert oder nach dem Absetzenlassen dekantiert (abgegossen) werden.

1. Pyrosoda-Entwickler. Getrennte, haltbare Lösungen, welche zum Gebrauche zusammengemischt werden.

A)	Wasser	500 ccm,
	kristallisiertes Natriumsulfit . .	100 g,
	reine Schwefelsäure	6 Tropfen,
	Pyrogallussäure	14 g.
B)	Wasser	500 ccm,
	wasserfreie Soda	20 g.

Um die Energie des Entwicklers zu vermindern, ist es zweckmässig, zu je einem Teil von A und B auch einen Teil Wasser zuzusetzen.

2. Pottasche-Entwickler in getrennten Lösungen, die zum Gebrauche gemischt werden.

A)	Wasser	100 ccm,
	kristallisiertes Natriumsulfit . . .	15 „
	reine Schwefelsäure	3 Tropfen,
	Pyrogallussäure	10 g.
B)	Wasser	100 ccm,
	Pottasche	45 g,
	kristallisiertes Natriumsulfit. . .	15 „

Zum Gebrauch nimmt man:

Wasser	100 ccm,
Lösung A	5 Teile,
„ B	3 „

Diese von Eder empfohlene Vorschrift liefert vorzügliche Resultate und ist vollkommen rationell zusammengesetzt. Das Natriumsulfit ist unter A und B verteilt, damit selbst in der Kälte kein Auskristallisieren stattfindet.

3. Pyroammoniakentwickler. Man stellt zunächst eine Pyrolösung nach Vorschrift 1 (Pyrosoda-Entwickler) her und mischt dann diese in folgendem Verhältnis:

Pyrosodalösung 1	10 ccm,
Wasser	100 „
reines Ammoniak (mit 3 Volumen Wasser verdünnt)	5 „

Da dieser Entwickler im allgemeinen schwächere Negative liefert und zum Schleiern neigt, ist es empfehlenswert, gleich von vornherein 2 bis 3 ccm einer zehnprozentigen Bromkaliumlösung zuzusetzen.

Die Pyrogallussäure eignet sich zur Herstellung von gebrauchsfertigen Entwicklerlösungen weniger gut, weil die gemischten Lösungen von Pyrogallussäure und Alkalisulfit und Karbonat auch bei Abschluss der Luft sehr wenig haltbar sind. Eder machte jedoch die Beobachtung, dass die Haltbarkeit der konzentrierten Pyrogallus-Entwicklerlösungen eine ziemlich gute ist.

Man stelle folgende Lösung her:

Kristallisiertes Natriumsulfit . . .	20 g,
Natriumkarbonat (wasserfreie Soda)	5 „
destilliertes Wasser	90 ccm.

Man kocht diese Lösung und setzt nach dem Erkalten 3 g Pyrogallussäure hinzu. Die Lösung wird in einer vollkommen gefüllten Flasche aufbewahrt und zum Gebrauche mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt. Sie hält sich mehrere Wochen.

Von sämtlichen angegebenen Pyrovorschriften ziehen wir die zweite wegen der Weichheit des Bildes vor. Bei dieser Formel kann zur Erzielung grösserer Deckung die Menge der Pyrogallussäure bis auf das Doppelte erhöht werden.

Hydrochinon. Das Hydrochinon ist heutzutage, wie bereits erwähnt, einer der verbreitetsten Entwickler; es entwickelt nur in stark alkalischen Lösungen gut. Die nach unseren Erfahrungen am besten bewährten Vorschriften sind die folgenden.

Entwickler in einer Lösung:

Hydrochinon	10 g,
kristallisiertes Natriumsulfit . . .	80 „
wasserfreie Soda	40 „
gelbes Blutlaugensalz	30 „
Wasser	1000 ccm.

Dieses Bad ist bei Aufbewahrung in vollkommen gefüllten und gut verkorkten Flaschen sehr gut und lange haltbar.

Mit Ausnahme sehr schneller Momentaufnahmen ziehen wir vor, die Wirkung des Entwicklers durch Zusatz von 2 g Bromkalium zu verzögern. Dieses mit reinem, kristallisiertem Natriumsulfit präparierte Bad bietet den Vorteil, dass es selbst in halb gefüllten Flaschen, ja, selbst in offener Schale keine Veränderung erleidet. Wir haben gefunden, dass diese Lösung nach 48stündigem Stehen in offener Schale nicht dunkel wird. Von allen in diesem Kapitel angegebenen Entwicklerbädern ist dieses das einzige von einer so grossen Haltbarkeit. Die damit erzielten Negative sind gut, jedoch etwas zu dicht. Setzt man zu der oben angegebenen Lösung eine beträchtliche Menge Bromkalium (bis 10 g pro Liter) zu, indem man gleichzeitig die Menge der wasserfreien Soda auf

20 g reduziert, so eignet sich das Bad vorzüglich für Reproduktionszwecke. Es ist auch für überexponierte Negative oder Objekte mit ungenügenden Kontrasten verwendbar.

Will man das Hydrochinonbad mit Pottasche an Stelle der Soda verwenden, so empfiehlt sich folgende Hydrochinon-Pottaschevorschrift:

A)	Wasser	400 ccm,
	kristallisiertes Natriumsulfit . . .	40 g,
	Hydrochinon	10 „
B)	Wasser	200 ccm,
	Pottasche	20 g.

Zum Gebrauche mischt man 40 ccm der Lösung A und 20 ccm der Lösung B. Dieser Pottasche-Entwickler arbeitet schneller als der Soda-Entwickler. Derselbe könnte auch gemischt aufbewahrt werden, vorausgesetzt, dass man ihn in ganz gefüllten und gut verkorkten Flaschen aufbewahrt; die Haltbarkeit ist jedoch geringer als bei dem Soda-Entwickler.

Die Energie, oder besser gesagt, die Schnelligkeit der Reduktion der Hydrochinonentwickler, kann durch Verwendung von Aetzalkalien an Stelle der Alkalikarbonate erheblich gesteigert werden.

Sehr energisch erweist sich das folgende Bad:

A)	Hydrochinon	12 g,
	kristallisiertes Natriumsulfit . . .	80 „
	gelbes Blutlaugensalz	100 „
	Wasser	1000 ccm.
B)	Wasser	100 ccm,
	Aetzkali	20 g.

Zum Gebrauche mischt man 100 ccm der Lösung A mit 10 bis 20 ccm der Lösung B zusammen.

Dieser Entwickler eignet sich nur bei starken Unterexpositionen (wie z. B. bei sehr kurzen, unter schlechten Lichtverhältnissen gemachten Momentaufnahmen oder sehr kurzen Porträtaufnahmen u. s. w.), und wenn man absolut nicht zum Schleier neigende Platten verwendet. Der weiter unten angegebene Metolentwickler eignet sich jedoch für unterexponierte Platten besser.

Ein anderes gutes Hydrochinon-Entwicklungsbad kann mit dem von Lumière zuerst empfohlenen dreibasisch phos-

phorsauren Natron nach folgender Vorschrift hergestellt werden:

A)	Wasser	500 ccm,
	kristallisiertes Natriumsulfit . . .	60 g,
	Hydrochinon	10 „
	gelbes Blutlaugensalz	40 „
B)	Wasser	500 ccm,
	dreibasisch phosphorsaures Natron	80 g.

Zum Gebrauche nimmt man gleiche Teile von A und B. Die beiden Lösungen halten sich sehr lange; auch die Mischung hält sich mehrere Monate in ganz gefüllten, gut verkorkten Flaschen.

Das Hydrochinon eignet sich auch für die Herstellung von konzentrierten Entwicklungsbädern, welche bei gewissen Gelegenheiten sehr bequem sind. Die folgende Lösung, mit dem vier- bis sechsfachen Volumen Wasser verdünnt, liefert einen vorzüglichen Entwickler:

Wasser	1000 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . . .	200 g,
Hydrochinon	50 „
Pottasche	400 „

Um die Entwicklung der Bilder zu verzögern und die Kontraste derselben zu erhöhen, eignet sich bei allen angeführten Vorschriften das Bromkalium vorzüglich. Wir wiederholen bei dieser Gelegenheit, dass wir vorziehen, in allen Fällen normaler Exposition bei jedem Hydrochinonentwickler 2 g Bromkalium pro Liter zuzusetzen. Bei Ueberexpositionen kann man die doppelte und dreifache Menge desselben nehmen.

Es mögen hier die Resultate der Studien des Hauptmanns Houdaille über die Entwickler wiedergegeben werden. Der Autor ging bei seinen Untersuchungen vom Hydrochinonentwickler aus; seine Schlussfolgerungen können aber auch auf andere Entwickler bezogen werden.

Die nach Houdaille an eine Entwicklerlösung zu stellenden Anforderungen sind folgende:

1. Der Entwickler muss eine Tonabstufung von 1 bis 12 und möglichst von 1 bis 25 geben, damit das Negativ für die meisten heute bekannten Papiere brauchbar ist. Natürlich ändert sich die Tonabstufung, je nachdem es sich um

eine Landschaft oder um ein Porträt handelt. Wenn man bei einer Landschaft die Lichtintensität einer sonnenbeleuchteten weissen Mauer mit 48 angibt, so beträgt die Lichtintensität derselben Mauer im Schatten 8, die der dunklen Gegenstände 1. Bei Porträts im Freien wird die Tonabstufung auf 1 bis 25 und auf 1 bis 16 zurückgehen. Bei einem Negativ kann man in der Praxis eine Tonabstufung von 1 bis 48 nicht erhalten; im allgemeinen beträgt sie 1 bis 15 oder 1 bis 20, und nur ausnahmsweise kann man bei sehr kräftigen Negativen 1 bis 40 erreichen. Aus diesem geht also hervor, dass die Tonabstufung des Negatives im allgemeinen weniger reich ist, als die wirkliche Tonabstufung des aufzunehmenden Gegenstandes; es liegt somit im Interesse der Sache, möglichst einen Entwickler ausfindig zu machen, der die Tonabstufung erhöht.

2. Der Entwickler muss durch möglichst einfache Modifikationen der Formel eine Erhöhung oder Verminderung der Kontraste erzielen lassen.

3. Das Bad muss innerhalb einer geringeren Zeit als 8 Minuten entwickeln, um eine Gelbfärbung des Negatives zu vermeiden, und über 3 Minuten, damit das Erscheinen des Bildes genügend beobachtet werden kann.

Hauptmann Houdaille gibt eine Vorschrift für einen Normal-Hydrochinonentwickler an. Dieser Entwickler besteht aus einer Mischung von gleichen Teilen folgender drei Lösungen:

1.	Wasser	333 ccm,
	kristallisiertes Natriumsulfit . . .	100 g,
	Hydrochinon	15 „
2.	Wasser	333 ccm,
	Pottasche	40 g.
3.	Wasser	333 ccm,
	Bromkalium	1,5 g.

Das so hergestellte Bad nähert sich nach der Ansicht Houdailles dem theoretischen am meisten; es neigt jedoch zu sehr zu kontrastreichen Bildern. Die höchste Dichtigkeit beträgt 46; dieselbe ist, namentlich bei Porträts, zu gross.

Interessant ist die vom Autor konstatierte Tatsache, dass die Kontraste sowohl bei doppelter Konzentration, als auch bei doppelter Verdünnung der Normallösung bedeutend ver-

mindert werden, während die Maximaldichtigkeit zwischen 13 und 17 schwankt. Der Autor schliesst daraus, dass die Hydrochinonmenge zur Erhaltung kräftiger Negative 15 g nicht überschreiten soll und nicht weniger als 7 g betragen darf. Sämtliche Resultate wurden mit den Dichtigkeitstafeln verglichen.

Indem wir auf diese interessanten Mitteilungen des Hauptmanns Houdaille hinweisen, müssen wir gleichzeitig auch bemerken, dass bei der Feststellung einer Normal-Entwicklerlösung auch dem Einfluss des alkalischen Charakters des Bades auf die Dichtigkeitsabstufung Rechnung getragen werden muss. Ausserdem kann man unseres Erachtens nicht eine für alle Fälle gleich gut geeignete Normallösung feststellen, da die Zusammensetzung des Bades, welches bei den verschiedenen Objekten eine richtige Tonabstufung wiedergeben soll, oft variieren kann. Die Qualität der Emulsion hat auf jeden Fall einen grossen Einfluss auf die zu erzielenden Resultate. Es ist somit eine zu gewagte und komplizierte Aufgabe, eine Normalvorschrift für jedes Entwicklungsmittel festzustellen.

Hydramin. Dieses von den Herren Lumière eingeführte Entwicklungsmittel wird als eine Verbindung von Hydrochinon mit Paraphenylendiamin betrachtet. Die von den Erfindern angegebene Vorschrift ist die folgende:

Wasser	1000 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . . .	30 g,
Hydramin	5 „
Aetzlithium	3 „

Dieses Bad ist für die Wirkung des Bromkaliums sehr empfindlich.

Brenzkatechin. Das Brenzkatechin wird heute in grossem Massstabe von den Firmen Dr. Ludwig Ellon & Co. in Charlottenburg und Poulenc in Paris hergestellt.

Ein sehr energisches Entwicklungsbad stellt man nach folgender Vorschrift Eders her:

A)	Wasser	1000 ccm,
	kristallisiertes Natriumsulfit . . .	100 g,
	Brenzkatechin	25 „
B)	Wasser	1000 ccm,
	Aetzkali	100 g.

Zum Gebrauche mischt man 1 Volumen A, 1 Volumen B und 1 Volumen Wasser oder 1 Volumen A und 2 Volumen B, wenn sehr grosse Energie erforderlich ist.

Setzt man an Stelle des Aetzkali die gleiche oder anderthalbfache Menge Pottasche zu, so erhält man einen weniger energisch wirkenden Entwickler. Als Verzögerer empfiehlt sich eine zweiprozentige Borsäurelösung an Stelle des Bromkaliums.

Das ohne Sulfit verwendete Brenzkatechin liefert braunrote Bilder. Beim Trocknen ändert sich jedoch die Farbe. Erhöht man den Alkaligehalt des ohne Sulfit hergestellten Bades, so wird die rote Färbung intensiver und beständiger.

Bemerkenswert ist, dass man mit dem Brenzkatechin — dem einzigen zu diesem Zweck sich eignenden und bekannten Entwicklungsmittel — Entwicklungsfixierbäder herstellen kann. Diese Bäder wurden vor einigen Jahren der Firma Ellon & Co. patentiert, fanden jedoch keinen Beifall. Nach unserer Ansicht sind solche Bäder absolut irrationell, weil eine Regelung der Entwicklung des Bildes dadurch unmöglich gemacht ist, dass das Fixieren gleichzeitig mit dem Entwickeln vor sich geht und infolgedessen auch solche Bromsilberteilchen gelöst und entfernt werden, welche die Details in den Schatten des Bildes geben sollen. Uebrigens sind nach unseren Erfahrungen die nach dieser Methode hergestellten Negative sehr flau. Wir geben deshalb auch keine Vorschriften für diese Bäder.

Eikonogen. Das Eikonogen allein liefert im allgemeinen etwas zu dünne Negative; das Kopieren derselben geht allerdings rasch vor sich; bei den heute zu Gebote stehenden Papieren, ist es jedoch nicht leicht, die nötigen Kontraste zu erhalten. Aus diesem Grunde wird das Eikonogen allein nicht mehr viel gebraucht; mit Hydrochinon zusammen liefert es dagegen vorzügliche Resultate, weil dadurch die entgegengesetzten Eigenschaften der beiden Entwickler ausgeglichen werden.

Eikonogenentwickler in zwei Lösungen:

A) Wasser . . . . 3000 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . . . 150 g,
Eikonogen . . . . 50 „

B) Wasser . . . . 1000 ccm,
wasserfreie Soda . . . . 60 g.

Zum Gebrauche werden 3 Teile A und 1 Teil B genommen.

Da das Eikonogen wenig kontrastreiche Bilder liefert, empfiehlt es sich, zur Erzielung grösserer Kontraste der Lösung A 2 g Bromkalium zuzusetzen. Um die Energie des Bades zu erhöhen und dasselbe somit auch für die Entwicklung von Momentaufnahmen geeignet zu machen, ersetzt man in obiger Vorschrift die 60 g wasserfreie Soda durch 80 bis 100 g Pottasche.

Der Eikonogenentwickler in zwei Lösungen ist ziemlich lange haltbar, es empfiehlt sich nicht, den gebrauchten Entwickler für den weiteren Gebrauch aufzubewahren und mit frischem Entwickler zu mischen, sondern es ist vorteilhafter, von Fall zu Fall die nötige kleine Menge Entwickler fertig zu mischen. Natürlich kann man in der frisch bereiteten Mischung mehrere Negative hintereinander entwickeln, wenn dies nicht allzu lange dauert. Hebt man jedoch die Mischung nach erfolgtem Gebrauche in einer Flasche auf, so kann dieselbe im Laufe des Tages mehrfach gebraucht werden.

Während, wie bereits erwähnt, das Eikonogen allein im allgemeinen zu dünne Negative liefert, arbeitet die Eikonogen-Hydrochinonmischung vorzüglich, indem sie weder zu weiche, noch zu harte, sondern richtig abgestimmte Bilder liefert, bei denen das Kopieren bis zu der richtigen Dunkelheit fortgesetzt werden kann, wo die Tiefen die richtige Intensität erhalten, ohne die hohen Lichter zu sehr zu färben. Unter den mannigfachen Vorschriften wählen wir die folgende, welche nach unserer Erfahrung am geeignetsten ist.

A)	Destilliertes Wasser	1000 ccm,
	kristallisiertes Natriumsulfit . . .	120 g,
	Eikonogen	15 „
	Hydrochinon	5 „
B)	Wasser	200 ccm,
	Pottasche	60 g.

Zum Gebrauche mischt man 5 Teile A und 1 Teil B. Die Lösung A wird am besten unter Erwärmen im Wasserbade hergestellt. Dieselbe hält sich relativ sehr lange; die Mischung der beiden Lösungen muss unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellt und nach dem Gebrauch beseitigt werden.

Paramidophenol. Dasselbe ist ein viel gebrauchter Entwickler, besonders weil er sich in gebrauchsfertiger Form

im Handel befindet. Unseres Erachtens verdient derselbe nur dann den Vorzug, wenn es weniger auf die Kraft der Bilder, als auf Negative mit wenig Kontrasten und auf Details in den Schatten ankommt.

Vorschrift I.

Wasser	1000 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . . .	75 g,
salzsaures Paramidophenol . . .	6 „
Aetzkali	25 „

Die Substanzen werden in der angegebenen Reihenfolge gelöst; das Paramidophenol löst sich erst auf Zusatz von Aetzkali vollkommen auf. Nach der Herstellung muss die Lösung sofort in ganz gefüllten und gut verkorkten Flaschen aufbewahrt werden. Das Bad ist sofort gebrauchsfertig und bedarf keiner Verdünnung.

Vorschrift II.

(Konzentrierte Lösung.)

Wasser	100 ccm,
Kaliummetabisulfit	30 g,
salzsaures Paramidophenol . . .	10 „

Dieser Lösung wird dann nach und nach eine konzentrierte Aetznatronlösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit klar wird. Diese konzentrierte Lösung muss sorgfältigst in ganz gefüllten und hermetisch verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Der im Handel unter der Bezeichnung Rodinal bekannte konzentrierte Entwickler entspricht annähernd in Bezug auf Eigenschaften und Verhalten dem eben angegebenen Bade. Nach Angabe des Fabrikanten sollte jedoch das Rodinal kein freies Aetzkali, sondern ein alkalisches Salz des Paramidophenols selbst enthalten. Das Paramidophenol kann aber auch mit Alkalikarbonat anstatt mit Aetzalkalien gelöst werden; in diesem Falle können jedoch keine konzentrierten Entwicklerlösungen hergestellt werden, da das Löslichkeitsverhältnis des Paramidophenols in Gegenwart von Sodalösung ein sehr beschränktes ist.

Eine Vorschrift für einen Paramidophenol-Pottasche-Entwickler ist die folgende:

Vorschrift III.

Wasser	1000 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . .	100 g,
Pottasche	80 „
Salzsaures Paramidophenol . .	6 „

Die Pottasche wird in einem Teile des erforderlichen Wassers separat gelöst und dann nach und nach zugesetzt. Die mit Paramidophenol entwickelten Bilder verlieren beim Fixieren an Intensität. Das Bromkalium wirkt ziemlich energisch als Verzögerer.

Zur Erzielung intensiverer Negative bei tadelloser Tonabstufung eignet sich der gemischte Paramidophenol-Hydrochinonentwickler vorzüglich. Diese Mischung besteht aus 700 ccm des an anderer Stelle angegebenen Hydrochinon-Soda-Entwicklers und 300 ccm eines Paramidophenol-Soda- oder Aetzkali- (Vorschrift I) Entwicklers. Will man eine geringere Bild-Intensität, so nimmt man weniger Hydrochinon- und mehr Paramidophenolentwickler. Will man einen weniger energisch wirkenden Entwickler haben, so nimmt man an Stelle des Paramidophenol-Aetzkali- den Paramidophenol-Pottasche-Entwickler (Vorschrift III).

Amidol. Bei der Einführung dieses Entwicklers in den Handel wurde folgende Vorschrift angegeben:

Wasser	1000 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . .	50 g,
Amidol	5 „

Damit erzielt man befriedigende Resultate, wenn auch die damit hergestellten Negative im allgemeinen etwas zu schwach werden und infolgedessen auch die positiven Bilder auf den gewöhnlichen Papiersorten etwas flau und nicht kontrastreich genug ausfallen. Aus diesem Grunde wurde der Gebrauch von Amidol, der ziemlich allgemein zu werden schien, nach und nach reduziert.

Unseres Erachtens verdient aber das Amidol diese Vernachlässigung nicht. Seine Eigenschaft, ohne Alkali zu entwickeln, die grosse Schnelligkeit der Reduktion, der angenehme Ton des reduzierten Silbers, sind unzweifelhaft Vorteile, welche man berücksichtigen muss. Bei Verminderung des in der Formel angegebenen Sulfitgehaltes ist es auch möglich, intensivere Bilder zu erhalten. Auf diesen Punkt haben wir bereits

bei der Besprechung der allgemeinen chemischen und photographischen Eigenschaften des Amidols hingewiesen.

Wir empfehlen folgende Vorschrift:

Wasser	1000 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . .	30 g,
Amidol	5 „

Wenn man den Sulfitgehalt verringert, wird der Entwickler leichter oxydierbar, was aber kaum von Bedeutung ist, da der Amidolentwickler jedesmal frisch angesetzt werden muss, wenn man gute Resultate erhalten will. Dieses kann übrigens sehr leicht geschehen, wenn man die Natriumsulfitlösung stets in Vorrat hat. Man nimmt davon ein gewisses Volumen und setzt die entsprechende Menge Amidol zu, welches auch, z. B. mittels eines Löffels oder dergl., abgemessen werden kann. Der Entwickler ist sofort gebrauchsfertig, da das Amidol äusserst leicht löslich ist. Das gebrauchte Bad wird beseitigt. Wir bemerkten bereits, dass das Bromkalium, welches in fast sämtlichen Entwicklern als energischer Verzögerer wirkt, in dem Amidolentwickler wenig wirksam ist. Bei Verwendung des Amidols ist es daher sehr schwer, Expositionsfehler zu korrigieren. Mit Bisulfiten oder Acetonsulfit oder mit Borsäure gelingt dies viel besser.

Der Zusatz einer kleinen Menge Alkalikarbonat wird von vielen empfohlen, während andere davon abraten. Jedenfalls erhält man dadurch intensivere Negative, aber auch zuweilen eine leichte Verschleierung. Dies hängt natürlich von der Qualität der Platten und von der grösseren oder geringeren Neigung derselben, zu schleiern, ab. Man muss deshalb der wasserfreien Soda den Vorzug geben, wovon höchstens 0,5 g pro 100 ccm Entwickler genommen werden dürfen. Das Diamidoresorcin wird nach einer analogen Vorschrift des Amidols gebraucht.

Metol. Der Gebrauch von Metol ist heute ein allgemeiner; es wird meistens mit anderen Entwicklern, und zwar besonders mit Hydrochinon, zusammen verwendet.

Die Metol-Entwicklerlösungen besitzen grosse Energie, liefern ein reduziertes Silber von angenehmer Farbe und Bilder von genügender Intensität, wenn auch nicht so dicht wie die mit Hydrochinon. Vielleicht ist dieser Entwickler der empfehlenswerteste für solche Negative, welche ungenügend exponiert sind, wie z. B. schnelle Momentaufnahmen.

Zur Zeit der Einführung dieses Entwicklers in den Handel empfahl Prof. Dr. Eder folgende Vorschrift:

A)	Wasser	1000 ccm,
	kristallisiertes Natriumsulfit . .	100 g,
	Metol	10 „
B)	Wasser	1000 ccm,
	wasserfreie Soda	100 g.

Zum Gebrauche werden 50 Teile A mit 15 Teilen B gemischt. Die Lösung B kann bis zu 30 Teilen erhöht werden, wenn man ein energischeres Bad herstellen will. Die Metol-Natriumsulfitlösung hält sich ohne Alkalikarbonat auch ohne besondere Vorsicht sehr lange; in Gegenwart von Alkalikarbonat verändert sie sich dagegen sehr rasch, wenn sie nicht in gut verschlossenen und ganz gefüllten Flaschen aufbewahrt wird. Durch Ersetzung der Soda mittels der äquivalenten Menge Pottasche erhält man einen sogar zu energisch wirkenden Entwickler, welcher nicht selten zum Schleiern neigt.

Das Bromkalium wirkt bei dem Metolentwickler ziemlich energisch als Verzögerer; Bromkaliumzusatz (einige Tropfen einer zehnprozentigen Lösung) ist überhaupt zur Verhinderung von Schleierbildung sehr empfehlenswert bei dem Metolentwickler.

Gemischter Metol-Hydrochinonentwickler. Wir empfehlen und gebrauchen konstant folgende Lösung:

Wasser	1000 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . .	60 g,
wasserfreie Soda	30 „
Hydrochinon	7 „
Metol	1,5 g,
Bromkalium	2 g.

Dieser vorzügliche Entwickler ist, in gut verschlossenen, ganz gefüllten Flaschen aufbewahrt, unbegrenzt haltbar.

Glycin. Freiherr von Hübl hat eine vorzügliche Glycinvorschrift angegeben, welche noch heute allgemein gebraucht wird, und welche namentlich für unbestimmt belichtete oder überexponierte Platten besonders geeignet und empfehlenswert ist. Um eine weniger konzentrierte Lösung ohne oder mit nur geringem Niederschlag zu erhalten, ziehen wir vor, die doppelte Menge Wasser zu verwenden, als in der Originalvorschrift von Hübl angegeben.

A) Warmes, destilliertes Wasser . . 80 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . . . 25 g,
Glycin . . . . 10 „
Pottasche . . . . 50 „

Eine geringe Trübung und Dunkelfärbung des Bades haben keine Bedeutung. Die Lösung wird in ganz gefüllten und gut verkorkten Flaschen aufbewahrt und zum Gebrauch wie folgt verdünnt:

1. Bei richtiger Exposition (Normalentwickler)	15 ccm Lösung A, 100 „ Wasser, 5 bis 10 Tropfen zehnprozentiger Bromkaliumlösung.
2. Bei zweifelhafter Exposition	8 ccm Lösung A, 100 „ Wasser, 5 Tropfen zehnprozentiger Bromkaliumlösung.
3. Bei ganz unbekannter Exposition	25 ccm Lösung A, 1000 „ Wasser, 1 bis 2 Tropfen Bromkaliumlösung.

Kommt in diesem letzten Bade nach 20 Minuten kein Bild zum Vorschein, so bedeutet das, dass die Exposition eine normale oder zu geringe gewesen ist, und kann daher die Platte mit der Normallösung weiter entwickelt werden. Kommt dagegen innerhalb 10 Minuten das Bild zum Vorschein, so bedeutet dies, dass man eine überexponierte Platte hat. In diesem Falle wird die Platte aus dem Bade genommen und in folgender Lösung weiter entwickelt:

Lösung A . . . . 8 ccm,
zehnprozentige Bromkaliumlösung 4 „
Wasser . . . . 100 „

Ist dagegen nach Verlauf von 30 Minuten noch kein Erscheinen des Bildes zu beobachten, so ist die Platte zu kurz exponiert. Man entwickelt dann in folgender Lösung weiter:

Lösung A . . . . 5 ccm,
zehnprozentige Aetznatronlösung . 2 „
Wasser . . . . 100 „

Durch den Aetznatronzusatz wird die Energie des Glycinentwicklers erheblich gesteigert. Die Dichtigkeit des Silber-

niederschlages im Negativ nimmt mit der Konzentration des Bades zu, wenn man dem Entwickler bei der Zusammensetzung eine kleine Quantität Wasser zusetzt.

Die oben angegebene Entwicklungsmethode in den Fällen von Ueberexposition oder von unbekannter Expositionszeit ist sehr zu empfehlen, da nachweislich selbst starke Expositionsfehler korrigiert werden können. Wir konnten mit diesem richtig angewandten Glycinentwickler bis zu 30fachen Ueberexpositionen noch korrigieren.

Der Glycinentwickler ist der geeignetste für die Standentwicklung. Das Glycin wird selten in Mischung mit anderen Entwicklern gebraucht, da es von selbst schon genügend kräftige Negative liefert. Es eignet sich sehr gut für Bromsilberpapiere und Chlorsilberplatten.

Es möge hier auf einen wichtigen Umstand hingewiesen werden, welcher unseres Wissens noch bei keinem Entwickler beobachtet wurde. Die gebrauchsfertigen oder wenig konzentrierten Glycinentwickler verändern sich, auch wenn sie in verschlossenen und ganz gefüllten Flaschen aufbewahrt werden, durch längere Aufbewahrung derartig, dass sie nicht mehr entwickeln oder nur sehr unvollkommene Resultate liefern. Es kann sich hier um keine Oxydation handeln, sondern um eine Umwandlung. Die stark konzentrierten Lösungen, welche einen grossen Teil des Entwicklungsmittels ungelöst in Form eines Breies enthalten, sind am besten haltbar.

* *
*

Zum Schlusse sollen die Vorschriften für die neueren Entwicklungsmittel erwähnt werden.

Ortol. Das Ortol ist ein sehr energisches Entwicklungsmittel, welches den Vorteil hat, Entwickler zu geben, welche an der Luft ziemlich haltbar sind. Eine Ortol-Entwicklerlösung, in offener Schale aufbewahrt, hatte sich nach 20 Stunden nur wenig verändert, indem sie ihre entwickelnden Eigenschaften noch vollkommen besass. Das Bromkalium wirkt sehr bedeutend als Verzögerer in dem Ortolentwickler. Ein kleiner Bromkaliumzusatz ist zur Erlangung kräftiger Negative sehr nützlich. Das Bild ist sehr feinkörnig und hat einen schwarzbraunen Ton.

Da das Ortol dem oxydierenden Einfluss der Luft ziemlich widersteht, so kann man damit einen guten Entwickler in einer einzigen Lösung herstellen, an Stelle der getrennten Lösungen. Dieser Entwickler hat keine besonderen Vorzüge

gegenüber anderen Entwicklern, besonders gegenüber Metol-Hydrochinon, und ist ausserdem teurer.

Wir empfehlen die folgende Vorschrift:

Wasser	1000 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . .	60 g,
Ortol	7,5 g,
wasserfreie Soda	60 g,
Bromkalium	2 „

Das Ortol eignet sich für die Entwicklung der Bromsilberpapiere (jedoch in verdünnter Lösung) sehr gut, weil das reduzierte Silber eine sehr angenehm wirkende Tonabstufung erhält.

Diogen. Das Diogen hat, nach Angaben der Fabrik (Akt.-Ges. für Anilinfabrikation) vor allen anderen Entwicklern den Vorzug, dass es während der Entwicklung eine Korrektion sowohl von Ueber- wie von Unterexpositionen gestattet. Es würde demnach (nach Behauptung der Fabrikanten) die Vorzüge des Glycins und des Paramidophenols (Rodinal) in sich vereinen, da selbst in den tiefen Schatten die zartesten Details entwickelt werden können.

Mit dem Diogen setzt man das folgende konzentrierte Bad an:

Wasser	250 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . . .	100 g,
Diogen	25 „
Pottasche	125 „

Für normal belichtete Platten nimmt man:

Konzentrierte Diogenlösung . .	14 ccm,
Wasser	60 „
zehnprozentige Bromkaliumlösung	2 Tropfen.

Bei zweifelhaft richtiger Exposition nimmt man dagegen:

Konzentrierte Diogenlösung . .	5 ccm,
Wasser	100 „
zehnprozentige Bromkaliumlösung	2 Tropfen.

Erscheint das Bild innerhalb etwa 4 Minuten, so war die Exposition richtig. Ein früheres Erscheinen des Bildes bedeutet Ueberexposition, ein späteres zu kurze Exposition. Handelt es sich um eine zu kurze Exposition, so taucht man die Platte in ein Bad aus 14 ccm konzentrierter Diogenlösung

und 60 bis 90 ccm Wasser ohne Bromkalium. Hat man dagegen eine überexponierte Platte, so nimmt man 14 ccm konzentrierte Diogenlösung, 25 bis 60 ccm Wasser und 2 bis 5 ccm Bromkaliumlösung. Je bedeutender die Ueberexposition ist, eine desto geringere Menge Wasser und desto mehr Bromkaliumlösung wird zugesetzt. Dies sind die von den Fabrikanten selbst gemachten Angaben.

Diphenal. Das Diphenal kommt in konzentrierter, fertiger Entwicklerlösung in den Handel, welche für normal exponierte Platten nur mit 15 bis 20 Teilen Wasser verdünnt zu werden braucht. Für überexponierte Platten nimmt man 1 Teil Diphenal und 8 bis 10 Teile Wasser und etwas Bromkalium; für die unterexponierten Platten 1 Teil Diphenal und 20 bis 25 Teile Wasser. Diese letztere Lösung soll man auch bei unsicheren Aufnahmen verwenden. Um bei Unterexpositionen die Energie des Entwicklers zu erhöhen, setzt man einige Tropfen zehnprozentiger Aetznatronlösung zu.

Adurol. Die von der Firma Hauff selbst empfohlene Vorschrift lautet:

A)	Wasser	1500 ccm,
	kristallisiertes Natriumsulfit . .	200 g,
	Adurol	25 „
B)	Wasser	1000 ccm,
	Pottasche	100 g,
	Bromkalium	2,5 g.

Für Aufnahmen im Freien werden 30 ccm von A und 20 ccm von B genommen; für Landschaften 30 ccm A und 20 ccm B und 20 ccm Wasser. Wendet man an Stelle der Pottasche Soda an, so wird die Energie des Bades etwas vermindert. Die Lösung B besteht in diesem Falle aus gesättigter Soda-Solway-Lösung. Man kann auch folgende konzentrierte Lösung verwenden:

Wasser	300 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . . .	100 g,
Adurol	25 „
Pottasche	100 „
Bromkalium	2,5 g.

Zum Gebrauche nimmt man 10 Teile konzentrierte Lösung und 50 bis 70 Teile Wasser. Obgleich das Adurol viel Aehnlichkeit hinsichtlich der Zusammensetzung mit dem Hydro-

chinon hat, da es ein Bromderivat desselben vorstellt, so besitzt es doch den Vorzug vor demselben, besonders auch bei niedriger Temperatur zu entwickeln.

Nach den neueren Untersuchungen Lüppo-Cramers eignet sich das Adurol besonders für die Entwicklung stark überexponierter Platten. Wenn auch die Wirkung des Adurols eine schnellere ist, als bei dem Glycin, so sind doch die Endresultate auch bei Ueberexpositionen nach Dr. Cramer mit Adurol jenen sehr ähnlich und vielleicht besser. Für zehnfach überexponierte Platten nimmt man zu je 100 ccm der, nach obiger Angabe angesetzten verdünnten Entwicklerlösung 1 g Bromkalium.

Sehr wichtig, namentlich für die Reise, wo es darauf ankommt, in möglichst kleinem Volumen viel guten Entwickler mitzunehmen, ist folgende stark konzentrierte Metol-Adurol-Entwicklerlösung:

Wasser	60 ccm,
Metol	1,2 g,
Adurol	4 g.

Zu dieser warm bereiteten Lösung setzt man hinzu:

Kaliummetabisulfit	15 g,
Aetzkali	8 „
Pottasche	20 „
Bromkalium	0,5 g.

Man bringt das Ganze zuletzt auf 100 ccm Flüssigkeit. Zum Gebrauche nimmt man 1 Teil dieser konzentrierten Lösung und 9 Teile Wasser. In gefüllten und geschlossenen Flaschen hält sie sich vorzüglich.

Edinol. Das Edinol ist ein äusserst rapider Entwickler, welcher, je nach der Zusammensetzung des Bades, sowohl für sehr rasche Momentaufnahmen als auch für Zeitaufnahmen und für Reproduktionszwecke dienen kann. Für sehr rasche Momentaufnahmen eignet sich am besten folgende Vorschrift Prof. Dr. Eders:

A)	Wasser	250 ccm,
	kristallisiertes Natriumsulfit . . .	25 g,
	Edinol	5 „
B)	Wasser	250 ccm,
	Aetznatron	3,5 g.

Zum Gebrauche nimmt man 1 Teil. A, 1 Teil B und 1 bis 2 Teile Wasser.

Mit diesem Entwickler erhält man auch bei kürzeren Expositionen detailreiche, jedoch im allgemeinen schwache Bilder, welche der Verstärkung bedürfen. Dieser Entwickler schleiert trotz seiner grossen Energie nicht. Für gewöhnliche Momentaufnahmen und für Zeitaufnahmen empfehlen wir folgende Formel:

Wasser	1000 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . .	50 g,
Edinol	6 „
wasserfreie Soda	30 „
Bromkalium	2 „

Für Reproduktionen muss die Bromkaliummenge auf 4 g erhöht werden. Zum Ansetzen einer konzentrierten Lösung geben wir folgende Vorschrift:

Wasser	50 ccm,
Kaliummetabisulfit	20 g,
Edinol	5 „
Aetzkali	30 „
Bromkalium	1,5 g.

Zum Gebrauche verdünnt man 10 ccm dieser Lösung mit 20 ccm Wasser; das Edinol muss auf jeden Fall mit dem Sulfit oder Metabisulfit gelöst werden. Erst nachher sollen die anderen Substanzen der Reihe nach zugefügt werden.

Das Edinol färbt die Negative absolut nicht, auch seine Neigung zum Schleiern ist, trotz seiner grossen Energie, geringer als bei dem Metol. Leider verändern sich die Edinolbäder bei ihren wirklich guten Eigenschaften sehr schnell und halten sich schlecht.

* * *

Es ist vorsichtshalber notwendig, die Schale während der Entwicklungszeit grösstenteils zugedeckt zu halten, was besonders bei Platten, die lange entwickelt werden müssen, von grosser Wichtigkeit ist. Die anhaltende Wirkung eines, selbst schwachen roten Lichtes ruft bei Verwendung hochempfindlicher Platten und von Entwicklerlösungen ohne Bromkaliumzusatz einen leichten Schleier hervor. Man wird die Schale

nur von Zeit zu Zeit aufdecken, um den Fortgang der Entwicklung des Bildes zu kontrollieren.

Um das Erscheinen des Bildes zu verzögern und grössere Kontraste zu erhalten, wird vielfach alter, gebrauchter Entwickler, mit frischem gemischt, verwendet. Diese verzögernde Wirkung des alten Entwicklers beruht auf folgenden zwei Ursachen: der alte Entwickler enthält weniger Entwicklersubstanz (weil sich ein Teil oxydiert hat, es bildet sich Alkalibromid durch Einwirkung des dem Bromsilber entzogenen Broms) gegenüber dem gegenwärtigen Alkali oder Alkalisalz. Auch die Oxydationsprodukte des Entwicklers können eine verzögernde Wirkung ausüben; diese ist jedoch nicht bedeutend und ist übrigens bei den verschiedenen Entwicklern sehr verschieden. Bei den leicht oxydierbaren Entwicklern, wie Amidol und Paramidophenol, ist von dem Gebrauche des alten Bades als Verzögerer entschieden abzuraten; dasselbe gilt für die Pyrogallussäure infolge ihrer Tendenz, die Gelatine der Platte zu färben; diese Tendenz ist bei dem alten Bade viel ausgesprochener, als bei dem ungebrauchten frischen Entwickler. Bei den anderen Entwicklern kann man wohl nach dieser Methode sparsam arbeiten; ist die Lösung aber zu dunkel gefärbt, so ist diese als unbrauchbar zu beseitigen. Für kurz belichtete Platten verwendet man stets frischen Entwickler.

Bevor wir den Gegenstand des Entwickelns des latenten Bildes verlassen, wollen wir noch der Standentwicklung Erwähnung tun, welche insofern interessant erscheint und vielfach gehandhabt wird, weil dadurch die gleichzeitige Entwicklung vieler Platten möglich ist. Für die Standentwicklung ist ein langsam arbeitender Entwickler erforderlich, da sonst eine Kontrolle und Unterbrechung des Vorganges bei jedem fertig entwickelten Negative unmöglich wäre. Es ist auch wichtig, sich nicht allzu dicht arbeitender Entwickler zu bedienen, da sonst infolge der erforderlichen, ziemlich langen Entwicklungszeit (mindestens 1/2 Stunde) die hohen Lichter keine Details mehr enthalten würden. Man zieht daher für die Standentwicklung stark verdünnte Paramidophenol- oder Glycin-Entwicklerlösungen vor. Auf diesem Wege erreicht man im allgemeinen nicht die erforderliche Bildintensität, wohl aber grossen Detailreichtum; um nun den Negativen die richtige Intensität zu geben, genügt es, solche mit einem gewöhnlichen, stark mit Bromkalium versetzten (etwa 5 g pro Liter) Hydrochinonentwickler in der üblichen Weise nachzubehandeln. Auf

diese Weise erhält man genügend dichte Lichter ohne Schleierbildung und man bekommt dadurch sehr brauchbare, gut durchgezeichnete Negative auch von kurzen Aufnahmen.

Bedient man sich jedoch der weiter oben angeführten von Hüblschen Glycinvorschrift Nr. 1 (für Normalexpositionen) oder Nr. 2 für unsicher belichtete Platten), so kann im allgemeinen die Nachbehandlung mit Hydrochinon unterbleiben, da die erreichte Intensität schon eine genügende ist. Als Standentwicklungsschale kann man sich eventuell eines gewöhnlichen Waschtroges aus Zink für Platten bedienen. Die Platten werden in die Falze des Gefässes eingeführt und dann alle gleichzeitig in den Trog untergetaucht, herausgenommen, dann fixiert und gewaschen.

Eine weitere, vom theoretischen Standpunkte aus betrachtete, interessant erscheinende Tatsache, auf die wir bereits in dem XI. Kapitel (über das latente Bild) hingewiesen haben und welche in letzter Zeit entdeckt wurde, ist folgende: es ist möglich, das latente Bild auch nach dem Fixieren, und zwar ohne jede vorherige Behandlung der Platte, zu entwickeln. Eine derartig fixierte Platte erscheint für das Auge vollkommen durchsichtig, und doch ist das durch Lichteinwirkung erzeugte, latente Bild, allerdings wahrscheinlich in anderer Form, noch vorhanden und kann mit Hilfe einer, metallisches Silber ausscheidenden Flüssigkeit zum Vorschein gebracht werden.

Zu diesem Zwecke empfiehlt Dr. Neuhauss folgendes Rezept:

Destilliertes Wasser	100 ccm,
Rhodanammonium	24 g,
Silbernitrat	4 „
Natriumsulfit	24 „
Fixiernatron	5 „
zehnprozentige Bromkaliumlösung	6 Tropfen.

Zum Gebrauche nimmt man 6 ccm dieser Lösung, 50 ccm Wasser und 2 ccm Rodinalentwickler.

Die fixierte und gewaschene Platte (d. h. ohne vorherige Entwicklung) wird in diese Lösung, auch am Tageslichte, getaucht; das Silber setzt sich sehr langsam (in etwa 12 Stunden) auf dem Bilde ab. Das gefällte Silber hat eine weissliche Färbung. Der Versuch gelingt jedoch nicht immer, und das dadurch erhaltene Bild lässt in Bezug auf Vollkommenheit

wohl noch zu wünschen übrig. Die oben besprochene Neuhausssche Lösung kann auch zum Verstärken schwacher Negative dienen.

Im folgenden teilen wir die von Lüppo-Cramer angestellten anderen Versuche mit. Er beobachtete, dass diese physikalische Entwicklung viel leichter bei den wenig empfindlichen Bromsilber- oder bei den Chlor-Bromsilberplatten vor sich gehen kann. Nach dessen Erfahrungen eignet sich für die physikalische Entwicklung folgende Lösung am besten:

Wasser	500 ccm,
Metol	10 g,
Citronensäure	50 „
zehnprozentige Kochsalzlösung .	3 ccm.

Zum Gebrauche setzt man 10 ccm einer zehnprozentigen Silbernitratlösung zu. Das Bild kann mit dieser Lösung entweder vor oder nach dem Fixieren entwickelt werden.

Die vor dem Fixieren entwickelten Bilder sind feiner und besser. Ausser dem grossen wissenschaftlichen Interesse hat diese Entwicklungsmethode den Vorzug, wie Lüppo-Cramer bemerkt, dass der Spielraum in der Expositionszeit ein sehr grosser ist.

Von dem Grundsatze ausgehend, dass das unterschwefligsaure Natron das latente Bild nicht zerstört, kam Professor Vidal auf den Gedanken, die starke Ueberexposition der Platten zu verwerten. Es genügt, solche Platten vor dem Entwickeln 2 Minuten in eine 20prozentige Fixiernatronlösung zu tauchen und dann abzuspülen, wodurch die oberste Schicht Bromsilber, welche eigentlich allein überexponiert ist, entfernt wird. Das erhaltene Bild ist sehr fein und auf der Oberfläche der Platte nicht sichtbar; man kann es nur in der Durchsicht sehen.

Wir schliessen damit das Kapitel über die Entwicklersubstanzen und über die Entwicklerlösungen. Wir haben es für notwendig gehalten, diesen Gegenstand eingehend zu erläutern, da die Entwicklung für den Photographen die wichtigste Operation ist. Jedem, der rationell arbeiten will, ist dadurch Gelegenheit geboten, unter dem Chaos von Vorschriften und Rezepten mit Verstand das Richtige zu wählen.

Es darf jedoch nicht ausser acht gelassen werden, dass man bei der Wahl der Entwickler diese der Expositions-

zeit anpasst und auch die Eigenschaften der verwendeten Platten zu berücksichtigen hat, weshalb die Kenntnis der allgemeinen Regeln mehr Wert hat, als die unzähligen Vorschriften, auch wenn diese von kompetenten Leuten empfohlen werden.

XXXIX. Kapitel.

Die Fixierung der Negative. Unterschwefligsaures Natron (Fixiernatron).

Zweck der Fixierung. — Wichtigkeit des Fixiernatrons für diese Arbeit. — Chemische Zusammensetzung des Fixiernatrons. — Herstellungsverfahren. — Eigenschaften. — Wirkung der Säuren. — Chemische Ursache der lösenden Wirkung des Fixiernatrons auf das Bromsilber. — Wichtigkeit des Ueberschusses desselben. — Seine Wirkung auf das Silber ist bedeutungslos. — Wichtigkeit des Auswaschens vor dem Fixieren. — Entstehung von Gelbschleiern. — Wie das Licht diese Schleierbildung unterstützt. — Mittel gegen die Entstehung von Gelbschleier. — Veränderung des Fixierbades durch kleine Mengen reduzierender Substanz. — Wirkung des Kochsalzes als Präservativmittel. — Zusammengesetzte Fixierbäder. — Verwendung und Vorzüge des Bisulfites. — Eigenschaften des Bisulfites. — Natriumbisulfit des Handels. — Verwendung des Natriumsulfites zusammen mit dem Fixiernatron. — Wichtigkeit der Umwandlung des Sulfites in Bisulfit durch eine Säure. — Verhinderung einer Wirkung der Säure auf das Fixiernatron. — Wirkung der Säuren auf das Fixiernatron. — Verschiedenheit der Reaktion bei Gegenwart von viel oder wenig Säure. — Diesbezügliche Untersuchungen von Reeb, von Seyewetz und Chicandard sowie von uns. — Einfluss des Alauns auf das Fixiernatron. — Rezepte für die Herstellung von zusammengesetzten Fixierbädern.

Die Bromsilber-Gelatineplatten werden ausschliesslich mit unterschwefligsaurem Natron (Fixiernatron) fixiert; wie bekannt, hat das Fixiernatron auf das Silber des Bildes fast gar keinen Einfluss, während das unbelichtete, nicht reduzierte oder auch das nur so schwach vom Lichte beeinflusste Bromsilber, dass keine Reduktion durch den Entwickler mehr stattfinden kann, aufgelöst wird. Das Fixiernatron dient zum Fixieren der Bromsilber-Gelatineplatten und sämtlicher Silbersalzpapiere, sowie auch zur Herstellung von Tonfixierbädern. Die Substanz ist daher in der Photographie von sehr grosser Wichtigkeit. Es ist darum bei der Verwendung dieser Substanz erforderlich, mit der grössten Umsicht zu verfahren, da sich

durch Ausserachtlassung der nötigen Vorsichtsmassregeln mehr oder weniger grosse Uebelstände sowohl im Negativ-, und noch mehr im Positivprozess einstellen können.

In Anbetracht dessen erscheint es wohl angebracht, zunächst die chemischen Eigenschaften des Fixiernatrons zu besprechen, sowie über seine Herstellung, bevor man zum Fixieren übergeht. Im allgemeinen wird dieser Punkt selbst in den theoretischen photographischen Büchern fast gar nicht berührt, sondern nur über die Verwendung des Fixiernatrons und die sämtlichen übrigen wichtigeren Substanzen gesprochen, ohne auf deren chemische Beschaffenheit näher einzugehen. Nach unserer Ansicht aber ist zunächst eine genaue Kenntnis der Eigenschaften der verwendeten Substanzen notwendig, um einen bestimmten Körper rationell zu benutzen; deshalb sind auch in diesem Lehrbuche vor allem die chemischen, für die Photographie wichtigen Eigenschaften aller in der Photographie benutzten Körper so genau wie möglich erörtert worden.

Das unterschwefligsaure Natron ist ein Salz der unterschwefligen Säure, welch letztere jedoch in freiem Zustande nicht bekannt ist, da sie bei dem Versuch, dieselbe durch Zersetzung eines unterschwefligsauren Salzes mit einer Säure herzustellen, sich sofort in schweflige Säure und Schwefel zersetzt. Die Formel des Fixiernatrons ist: $Na_2 S_2 O_3$. Es unterscheidet sich daher von dem Natriumsulfit nur dadurch, dass es ein Schwefelatom mehr enthält als jenes. Fabrikmässig wird das Fixiernatron als Nebenprodukt bei der Soda- und Schwefelsäurefabrikation gewonnen. Bei der Herstellung der Soda nach der Leblancschen Methode hat man als Rückstand beträchtliche Mengen von Schwefelcalcium; lässt man nun auf Schwefelcalciumlösung schwefligsaures Gas wirken, so erhält man unterschwefligsauren Kalk, aus dem man durch Behandlung mit Soda unterschwefligsaures Natron erhält, welches man durch Abdampfen zur Kristallisation bringt.

Eine andere fabrikmässige Herstellungsmethode, welche überall angewandt werden kann, besteht darin, dass man eine konzentrierte Natriumsulfitlösung mit Schwefelblumen lange kochen lässt. Der Schwefel wird vom Natriumsulfit aufgenommen, welches dadurch in unterschwefligsaures Natron übergeht. Theoretisch sind für je 250 Teile kristallisiertes Natriumsulfit 32 Teile Schwefel erforderlich.

Das unterschwefligsaure Natron stellt grosse, durchsichtige, farblose Kristalle vor. Es enthält 5 Moleküle (Aequivalente)

Kristallwasser, somit über ein Drittel. Aus dem unterschwefligsauren Natron kann nicht auf so einfache Weise wie aus dem Natriumsulfit und Karbonat das wasserfreie Produkt gewonnen werden; denn wenn man die Kristalle behufs Austreiben des Kristallwassers stark erhitzt, entsteht eine teilweise Zersetzung des Salzes, wodurch, wegen Ausscheidung von etwas Schwefel, das Produkt nicht mehr vollständig in Wasser löslich ist. Es kann durch mässiges Erhitzen nur ein Teil des Kristallwassers ausgeschieden werden, wodurch ein etwas trockneres Produkt gewonnen wird, das man hauptsächlich zur Herstellung von festen Fixiersalz- oder Tonfixiersalz-Präparaten verwendet.

Das Fixiernatron ist in Wasser sehr leicht löslich; bei der gewöhnlichen Temperatur löst es sich im Verhältnis von etwa 100 Prozent. In Alkohol ist es unlöslich, diese Eigenschaft wird benutzt, um wasserfreies, unterschwefligsaures Natron zu gewinnen.

Das chemische Verhalten des Salzes, Säuren gegenüber, ist so charakteristisch, dass man es dadurch leicht unterscheiden kann. Selbst schwache Säuren zersetzen das Salz unter Fällung von Schwefel; setzt man der Lösung des Salzes einen Tropfen (Salz-, Schwefel- u. s. w.) Säure zu, so entsteht in kurzer Zeit eine weisse Trübung, welche von Schwefel herrührt. Gleichzeitig entsteht schweflige Säure, welche am Geruch leicht erkennbar ist. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Unterschwefligsaures Natron}}{Na_2 S_2 O_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} = \underset{\text{Natriumchlorid}}{2\,Na\,Cl} + \underset{\text{Schwefel}}{S} + \underset{\text{schweflige Säure}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2 O}.$$

Diese leichte Zersetzbarkeit des Fixiernatrons durch Säuren muss beständig berücksichtigt werden, da es für die photographische Praxis sehr wichtig ist, eine solche Zersetzung möglichst zu vermeiden.

Die lösende Wirkung des Fixiernatrons auf die Silbersalze erklärt sich durch die Entstehung eines löslichen Doppelsalzes von unterschwefligsaurem Silber. Im allgemeinen nimmt man folgende chemische Reaktion an:

$$\underset{\text{Unterschwefligsaures Natron}}{3\,Na_2 S_2 O_3} + \underset{\text{Bromsilber}}{2\,Ag\,Br} = \underset{\text{lösliches Doppelsalz von unterschwefligsaurem Natron mit Silber}}{Ag_2 S_2 O_3,\ 2\,Na_2 S_2 O_3} + \underset{\text{Bromnatrium}}{2\,Na\,Br}.$$

Sobald aber ein kleiner Teil Fixiernatron mit dem Silbersalz in Berührung kommt, so entspricht die Reaktion nicht

mehr den erwähnten Angaben. In diesem Falle entsteht ebenfalls ein Doppelsalz, welches jedoch weniger unterschwefligsaures Natron enthält, gelb aussieht und derart unlöslich ist, dass dessen Lösung nur auf Kosten des Silberniederschlages des Bildes durch entsprechende Behandlung herbeigeführt werden kann. Die Formel, welche die Entstehung des unlöslichen Doppelsalzes ausdrückt, ist die folgende:

$$2\,Na_2\,S_2\,O_3 + 2\,Ag\,Br = \underbrace{Ag_2\,S_2\,O_3,\cdot Na_2\,S_2\,O_3}_{\text{Unlösliches Doppelsalz}} + \underbrace{2\,Na\,Br.}_{\text{Bromnatrium}}$$

Die Theorie der Bildung der löslichen und unlöslichen unterschwefligsauren Salze scheint jedoch keine so einfache zu sein, als man bisher angenommen hatte. In der Tat würde sich aus einer von J. Gaedicke auf dem Kongresse für angewandte Chemie in Berlin 1903 gemachten wichtigen Mitteilung ergeben, dass die möglichen Kombinationen von zusammengesetzten Hyposulfiten[1]) zahlreich sind, und dass zur Erzeugung von löslichen Hyposulfiten, je nach dem vorhandenen Silbersalz, verschiedene Mengen Fixiernatron erforderlich sind.

Bei dem Chlorsilber entsteht eine lösliche Verbindung nur dann, wenn 5 Moleküle Fixiernatron mit 2 Molekülen Chlorsilber in Berührung gebracht werden. Das dabei entstehende unterschwefligsaure Doppelsalz würde folgender Formel entsprechen: $Ag_2\,S_2\,O_3 + 4\,Na_2\,S_2\,O_3$.

Bei dem Bromsilber sind dagegen 7 Moleküle Fixiernatron erforderlich; es soll dabei entstehen:

$$Ag_2\,S_2\,O_3 + 6\,Na_2\,S_2\,O_3.$$

Bei dem Jodsilber sind nicht weniger als 37 Moleküle unterschwefligsaures Natron erforderlich, es entstehen dabei:

$$Ag_2\,S_2\,O_3 + 36\,Na_2\,S_2\,O_3.$$

Diese Theorie scheint insofern der Wirklichkeit zu entsprechen, weil es bekannt ist, dass das Chlorsilber sehr leicht, das Jodsilber dagegen ziemlich schwer in Fixiernatron löslich ist. Aber es wird dabei nicht klar, weshalb sich verschiedene Doppelsalze bilden sollen, wo doch das Chlor, bezw. Brom, bezw. Jod an der Verbindung nicht teilnehmen. Es wäre daher rationeller, anzunehmen, dass zur vollständigen Zersetzung des Chlor-, Brom- oder Jodsilbers verschiedene Mengen Fixiernatron erforderlich sind, dass aber das dabei

1) Hyposulfite = unterschwefligsaure Salze, Hyposulfit = unterschwefligsaures Natron oder Fixiernatron.

entstehende lösliche Doppelsalz immer dasselbe sei. Dieses letztere könnte nämlich $Ag_2 S_2 O_3 + 2 Na_2 S_2 O_3$ sein.

In der Praxis muss man daher eine starke, nicht zu alte Fixiernatronlösung zum Fixieren der Platten nach dem Entwickeln verwenden, wenn man die Entstehung von Flecken im Negativ vermeiden will. Im allgemeinen verwendet man eine 30 prozentige Fixiernatronlösung; da der Silberniederschlag des Bildes durch die Reduktion mittels des Entwicklers und nicht aus der Reduktion durch Lichteinwirkung entstanden, so wird derselbe in der Zeitdauer des Fixierens, selbst bei Verwendung von hochkonzentrierten Fixiernatronlösungen, nicht angegriffen. Nur nach mehrstündiger Wirkung einer stark konzentrierten Lösung auf das Negativ könnte die Bild-Intensität etwas vermindert werden. Die Wirkung des Fixiernatrons würde sich nur dann in höherem Grade bemerkbar machen, wenn man durch dieselbe einen ununterbrochenen Luftstrom hindurchleiten würde.

Nach dem Entwickeln ist es geraten, die Platten einige Minuten möglichst gründlich zu waschen, um vor dem Eintauchen derselben in das Fixierbad möglichst alle Rückstände vom Entwickler aus der Schicht zu entfernen. Im allgemeinen ist man der Ansicht, dass bei Verwendung von organischen Entwicklungsmitteln an Stelle des Eisenoxalates ein längeres Waschen überflüssig sei, so dass man sich meistens mit einem flüchtigen Abspülen unter dem Wasserhahn oder in einem Behälter begnügt. Dadurch aber können zwei nicht zu beseitigende Uebelstände eintreten. Erstens können die kleinen in der Schicht zurückgebliebenen Entwicklerspuren während des Fixierens noch auf das Bromsilber wirken. Auf diese Weise kann eine allgemeine, eigenartige Reduktion des Bromsilbers entstehen, welche sich durch eine in der Aufsicht grün schimmernde Fluorescenz, so dass man den Eindruck einer unvollkommenen Fixierung gewinnt (was jedoch nicht zutreffend ist), in der Durchsicht aber mehr oder minder intensiv gelb erscheinende Färbung kundgibt. Dieser sehr grosse Uebelstand wird heute mit dem Ausdrucke dichroïtischer Schleier bezeichnet (d. h. Doppelfärbung), während sie vorher den Namen Gelbschleier hatte.

Heute bezeichnet man dagegen als Gelbschleier eine allgemeine Gelbfärbung, ohne die Erscheinung der milchigen Trübung in der Aufsicht. Der eigentliche Gelbschleier entsteht fast immer bei sämtlichen Pyrogallusentwicklern; bei den

übrigen Entwicklern entsteht derselbe vorwiegend bei stark oxydierten und braun gewordenen oder bei schlecht konservierten Lösungen. Auch die Verwendung von zu alten und dunklen Fixierlösungen kann zu diesem sehr schädlich wirkenden Gelbschleier Anlass geben. Der dichroïtische Schleier tritt aber am häufigsten auf und beruht auch auf weniger augenscheinlichen Ursachen.

Ueber den dichroïtischen Schleier, über dessen Ursache und über die Mittel zur Bekämpfung desselben berichteten sehr ausführlich die Herren Lumière und Seyewetz auf dem Kongresse für angewandte Chemie 1903 in Berlin. Nach Ansicht derselben kann der dichroïtische Schleier sowohl in der Entwicklerlösung als auch im Fixierbade entstehen. Im Entwickler entsteht derselbe, wenn darin ein Lösungsmittel des Bromsilbers vorhanden ist (Fixiernatron, Ammoniak, Cyankalium u. s. w.). Im Fixierbade entsteht er dagegen, wenn dasselbe Entwickler enthält. Der dichroïtische Schleier kann sehr leicht entstehen durch zu viel Sulfit im Entwickler (da dieses eine lösende Wirkung ausüben kann), zu kurze Belichtung, zu langes Entwickeln, sowie auch zu grossen Zusatz von Bromkalium zum Entwickler.

Der dichroïtische Schleier enthält nach Ansicht der Berichterstatter kein Bromsilber, sondern eine dem Collargol ähnliche organische Verbindung (wie eine solche z. B. zwischen Gelatine und Silbernitrat entsteht). Der im Entwickler entstehende dichroïtische Schleier ist viel oberflächlicher und leichter zu entfernen als der im Fixierbade sich bildende.

Die Berichterstatter empfehlen zur Entfernung des dichroïtischen Schleiers als beste Methode die Behandlung des Negativs mit einer Lösung von übermangansaurem Kali 1 : 1000 und hierauf die Beseitigung der von demselben erzeugten Braunfärbung mit fünfprozentiger Natriumbisulfitlösung. Wir fanden aber, dass eine mit Essigsäure (5 : 1000) angesäuerte Permanganatlösung bessere Dienste leistet als die einfache Lösung, da erstere, wie wir später bei der Besprechung der Abschwächung der Negative durch Permanganat sehen werden, das Bild nur sehr langsam angreift. Die von den Berichterstattern angegebene Klärungsmethode hatten wir, mit einer kleinen Abweichung, schon vor einigen Jahren empfohlen; wir werden solche später besprechen. Wenn auch der dichroïtische Schleier in den meisten Fällen beseitigt werden kann, so ist es immerhin viel besser, denselben von vornherein mit

allen zu Gebote stehenden Mitteln zu vermeiden. Zu diesem Zwecke fügen wir zu dem bereits Gesagten noch folgendes hinzu.

Gewisse Plattensorten, namentlich solche mit dicker Schicht oder mit starkem Jodsilbergehalt, neigen mehr als andere zum dichroïtischen Schleier; im Sommer kommt derselbe häufiger vor als im Winter; er erscheint öfters, wenn am Tageslicht fixiert wird; in diesem Falle erscheint er auch intensiver. Der Lichteinfluss auf die Entstehung des genannten Schleiers ist leicht zu erklären; das noch ungelöste Bromsilber ist selbst im Fixierbade nicht unempfindlich gegen Licht; setzt man daher eine solche ins Fixierbad getauchte Platte dem Lichte aus, so können die in der Schicht eingeschlossenen Entwicklerspuren auf das vom Lichte beeinflusste Bromsilber reduzierend wirken und auf diese Weise den dichroïtischen Schleier erzeugen. Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit, bei rotem Lichte oder bei schwacher Beleuchtung, und nicht am Tageslichte zu fixieren; dadurch wird die Durchsichtigkeit der Negative stets mehr oder weniger erhöht. Gewisse Plattensorten, welche sehr langsam fixieren, bekommen selbst bei vollkommener Abwesenheit von Entwicklerspuren eine allgemeine leichte Färbung, wenn sie am Lichte fixiert werden. Diese Erscheinung ist der direkten reduzierenden Wirkung des Lichtes auf das Bromsilber in Gegenwart von Fixiernatron zuzuschreiben.

Bei dem Gebrauche von gesättigten, mit Bisulfit angesäuerten Fixierbädern (das Bisulfit verhindert eine Nachwirkung der im Fixierbade enthaltenen Entwicklerspuren) und durch Fixieren im Dunkeln haben wir den dichroïtischen Schleier in jedem Falle vermeiden können, wenn derselbe nicht infolge der erwähnten Ursachen im Entwickler entsteht.

Die in das Fixierbad eingeführten kleinen Mengen Entwickler haben ausserdem den Nachteil, dass sie das Fixierbad verändern, wodurch die Lösung dann bald dunkel, trübe und unbrauchbar wird. Diese Erscheinung ist hauptsächlich der teilweisen Zersetzung des im Fixierbade gelösten Bromsilbers oder besser gesagt, des unterschwefligsauren Natron-Silberdoppelsalzes, durch die in das Fixierbad übertragenen Entwicklerspuren zuzuschreiben.

Würde man aber auch wirklich jede Verunreinigung des Fixierbades durch Entwicklerspuren vermeiden, so würde dann jedenfalls noch — allerdings in viel geringerem Grade —

eine Trübung und Dunkelfärbung desselben stattfinden, und zwar besonders, wenn die Lösung dem Lichte ausgesetzt wird, wodurch eine allmähliche Zersetzung des in dem Bade gelösten unterschwefligsauren Silbers vor sich gehen würde.

Ein sehr einfaches Mittel, um die Veränderung des Fixierbades zu vermeiden, ist der Bisulfitzusatz, weil dadurch die auf das unterschwefligsaure Silber von den Entwicklerspuren ausgeübte reduzierende Wirkung durch den sauren Charakter des Fixierbades stark vermindert oder beseitigt wird. Die Lösung bleibt demnach längere Zeit klar und gibt klarere Negative. Zu dieser grösseren Klarheit und Durchsichtigkeit der Negative trägt vielleicht auch die entfärbende Wirkung der aus dem Bisulfit entstehenden schwefligen Säure auf die Gelatinehaut bei.

Im allgemeinen verwendet man das Natriumbisulfit von der Formel $NaHSO_3$; das Bisulfit kann als eine Verbindung von Natriumsulfit mit schwefliger Säure, d. h. $Na_2SO_3 + H_2SO_3$ angesehen werden.

Ueber die Bisulfite im allgemeinen, über ihre Eigenschaften u. s. w., haben wir in einem der vorhergehenden Kapitel gesprochen. Wir erwähnen hier nur, dass auch für die Fixierlösungen das Kalium-Metabisulfit wegen seiner grösseren Reinheit vorzuziehen ist. Was das Natriumbisulfit anbelangt, so möchten wir nicht unerwähnt lassen, dass wir mitunter solche käufliche Bisulfite zur Analyse bekamen, die gar keine schweflige Säure im Ueberschuss enthielten. Das käufliche flüssige Natriumbisulfit ist dem festen Produkte vorzuziehen. Anstatt des Natriumbisulfites oder des Kalium-Metabisulfites, kann man das einfache, mit einer Säure nach dem später angegebenen Verfahren behandelte Natriumsulfit verwenden; der Effekt ist derselbe.

Auch ein kleiner Zusatz von Kochsalz oder Chlorammonium (2 bis 5 Prozent) zu dem Fixierbade ist sehr empfehlenswert. Die Lösung bleibt auf diese Weise längere Zeit klar, auch wenn in das Fixierbad geringe Entwicklermengen hineingeraten sind. Auch dieser Zusatz hat den Zweck, die reduzierende Wirkung der im Fixierbade vorhandenen Entwicklerspuren zu mässigen; vor allem aber verhindert derselbe eine rasche Zersetzung des unterschwefligsauren Doppelsalzes.

Worauf wir noch besonders aufmerksam machen möchten, ist, dass ein zu oft gebrauchtes Fixierbad zu leicht unlösliches

Silberhyposulfit in der Schicht zurücklässt, welches selbst durch längeres Waschen nicht entfernt werden kann. Dieses Hyposulfit kann dann durch Zersetzung zu Flecken und sonstigen Veränderungen des Bildes Anlass geben. Eine der dabei entstehenden Reaktionen kann folgende sein:

$$Ag_2 S_2 O_3 + H_2 O = \underset{\substack{\text{Silbersulfid} \\ \text{(Schwefelsilber)}}}{Ag_2 S} + \underset{\substack{\text{Schwefel-} \\ \text{säure}}}{H_2 SO_4}.$$

Das schwarze oder braune Schwefelsilber erzeugt Flecke und die Schwefelsäure greift das Bild an. Kurz zusammengefasst sind die wichtigsten, bei dem Fixieren zu berücksichtigenden Grundsätze die folgenden:

1. Man muss zum Fixieren konzentrierte Bäder (mindestens 30 Prozent) verwenden. Es ist wichtig, die Negative sofort mit einem Ueberschuss an Fixiernatron in Berührung zu bringen, damit die Entstehung von unlöslichem unterschwefligsaurem Doppelsalz vermieden sei. Es soll vermieden werden, zwei Negative in dem Fixierbade mit den Schichten in gegenseitige Berührung zu bringen, da die auf das Bromsilber wirkende Mengen Fixiernatron eine ungenügende ist; es bildet sich dadurch unlösliches, unterschwefligsaures Silber-Natron-Doppelsalz, welches zur Entstehung gelber Flecke Anlass gibt.

2. Die Negative müssen 1 bis 2 Minuten vor dem Fixieren gründlich gewaschen werden, um den Entwickler möglichst zu entfernen.

3. Es empfiehlt sich, im Dunkeln oder bei schwachem, künstlichem Lichte zu fixieren.

4. Ein kleiner Zusatz von Bisulfit und Kochsalz ist sehr vorteilhaft, da die Lösung dadurch längere Zeit klar bleibt.

5. Die Fixierlösung muss sofort ersetzt werden, auch wenn sie noch klar ist, sobald man merkt, dass sie etwas langsam fixiert.

* * *

Der nicht selten empfohlene Zusatz von Natriumsulfit bietet für das Fixierbad keinen Vorteil; es hätte nur dann einen Zweck, wenn in die Fixierlösung geringe Mengen Säuren gelangen könnten. Die Gegenwart von Natriumsulfit würde in diesem Falle jede Zersetzung des Fixierbades verhindern. Da aber in der Regel der Entwickler alkalisch ist, so würde das Fixierbad am Ende durch Alkali anstatt durch Säure verunreinigt sein.

In einigen Vorschriften für Fixierbäder wird der Gebrauch von Fixiernatron mit Natriumsulfit und Wein-, Citronen- oder Schwefelsäure empfohlen. Diese Bäder würden, bei genauer chemischer Berechnung der Quantitäten der einzelnen Substanzen ihrer Wirkung nach den aus Fixiernatron und Natriumbisulfit entstehenden Fixierbädern gleichkommen. Leider sind solche Vorschriften nicht immer chemisch richtig, ausserdem wird bei deren Herstellung oft die Reihenfolge, wie die Substanzen zusammen gemischt werden sollen, nicht berücksichtigt, so dass eine Zersetzung des Fixiernatrons durch Einwirkung der verwendeten Säuren stattfinden kann. Zunächst wird das Natriumsulfit gelöst, worauf so viel Säure zugesetzt wird, dass nur die Hälfte der im Sulfit enthaltenen schwefligen Säure frei wird. Die zu verwendende Menge der Säure muss annähernd folgender Gleichung entsprechen, welche die Reaktion zwischen Natriumsulfit und Schwefelsäure zur Umwandlung des ersteren in Bisulfit darstellt:

$$\underset{\text{Natriumsulfit}}{2\,Na_2\,SO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2\,SO_4} = \underset{\text{Natriumbisulfit}}{2\,Na\,HSO_3} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2\,SO_4}.$$

Mit anderen Worten: bei Verwendung von 504 Teilen kristallisiertem Natriumsulfit (Gewicht von 2 Molekülen) und 98 Teilen Schwefelsäure (Gewicht von 1 Molekül) wird so viel schweflige Säure frei, dass Natriumbisulfit entsteht. Von Weinsäure nimmt man dagegen 150 und von Citronensäure 140 Gewichtsteile. Mit diesen Säuren bildet sich an Stelle des Natriumsulfates weinsaures und citronensaures Natron. Alle diese Salze üben keinen schädlichen Einfluss auf die Fixierung; die beiden letzteren erhalten jedoch das Fixierbad längere Zeit klar und sind daher vorteilhafter.

Ist das Sulfit und die Säure in der ganzen Menge Wasser vollkommen gelöst, so kann das Fixiernatron zugesetzt werden, ohne jede Gefahr einer Zersetzung desselben. Würde man dagegen zuerst das Fixiernatron, dann die Säure und zuletzt das Natriumsulfit auflösen, so würde eine, auf das Fixierbad sehr nachteilige Zersetzung des Fixiernatrons stattfinden. Auch wenn man der Fixiernatronlösung vorher das Natriumsulfit und dann die Säure zusetzt, kann eine — allerdings geringere — Zersetzung stattfinden, da die Säure teilweise auf das Fixierbad wirken kann, bevor das Natriumsulfit deren Wirkung vollkommen neutralisiert hat.

* * *

Der schädliche Einfluss der mit einer Säure oder mit einem sauren Salze angesäuerten Fixierbäder auf Negative und Positive ist allgemein bekannt. Es ist daher notwendig, diese Wirkung möglichst zu vermeiden. Selbst schwache Säuren (mit Ausnahme der schwefligen und der Kohlensäure) rufen eine nicht einfache, etwas genauer zu untersuchende Zersetzung hervor.

Nach den Untersuchungen von Reeb und den Herren Seyewetz und Chicandard entsteht auf Zusatz einer grösseren Menge Säure (z. B. Salzsäure) zu einer Fixiernatron lösung eine Zersetzung unter Freiwerden von schwefliger Säure und Fällung von Schwefel; Schwefelwasserstoff bildet sich nicht. Folgende Gleichung stellt diesen Vorgang dar:

$$\underset{\text{unterschweflig-saures Natron}}{Na_2S_2O_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} = \underset{\text{Natrium-chlorid}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Schwefel}}{S} + \underset{\text{schweflige Säure}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}.$$

Ist dagegen die Säuremenge geringer, so entsteht ausser Schwefel und schwefliger Säure auch Schwefelwasserstoff. Seyewetz und Chicandard erklären diese Reaktion durch eine Gleichung, die uns unrichtig scheint:

$$\underset{\text{unterschwefligsaures Natron}}{2\,Na_2S_2O_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl}$$
$$= \underset{\text{Natrium-chlorid}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Schwefel}}{S} + \underset{\text{schweflige Säure}}{SO_2} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{H_2S}.$$

Sie nehmen dabei an, dass das Fixiernatron durch Einwirkung einer beliebigen Säure zu Sulfat oxydiert werden könne; das ist aber nicht möglich. Nach unseren Untersuchungen entsteht dagegen bei Gegenwart geringer Mengen Säuren Natriumbisulfit nebst schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff. Unsere Gleichung ist die folgende:

$$\underset{\text{unterschwefligsaures Natron}}{3\,Na_2S_2O_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{3\,HCl} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$
$$= \underset{\text{Bisulfit}}{3\,NaHSO_3} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{3\,NaCl} + \underset{\text{schweflige Säure}}{SO_2} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{2\,H_2S}.$$

Wie aber die Autoren ganz richtig bemerken, entweicht nicht der ganze Schwefelwasserstoff, weil ein Teil desselben mit der schwefligen Säure zu Pentathionsäure- und Schwefelbildung Anlass gibt:

$$(5\,H_2S + 5\,SO_2 = \underset{\text{Pentathionsäure}}{H_2S_5O_6} + 4\,H_2O + 5\,S).$$

Ein weiterer Teil des Schwefelwasserstoffes kann auf den Silberniederschlag des Bildes wirken unter Bildung von

Schwefelsilber, welches anfangs schwarz ist, jedoch als unbeständiger Körper sich mit der Zeit oxydiert (unter Entstehung von weissem Silbersulfat), so dass die unter solchen Umständen erhaltenen Bilder unbeständig sind. Man beachte ferner, dass der Schwefelwasserstoff sofort Schwefelsilber erzeugt, während Schwefel allein nur sehr langsam wirkt; da derselbe aber unlöslich ist, so kann er trotz sorgfältigem Waschen in der Schicht zurückbleiben und langsam wirken. Die Wirkung des im Fixierbade entstehenden Schwefelwasserstoffes beschränkt sich nicht allein auf die Bildstellen, sondern dehnt sich über die ganze Schicht aus, so dass die in Fixierbädern, welche sich in Zersetzung befinden, fixierten Negative an Durchsichtigkeit einbüssen. Daher kommt es, dass gewisse sogen. saure Fixierbäder, anstatt das Negativ zu klären, auf demselben Flecke erzeugen können.

* * *

Dem Fixierbade wird ausserdem nicht selten auch eine andere Substanz, nämlich Alaun zugesetzt, um die Gelatine zu härten und dadurch die Schicht unlöslich zu machen. Alaun ist ein Kaliumaluminium-Doppelsulfat von folgender Formel:

$$Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\,H_2O.$$

Der Einfluss des Alauns auf das Fixierbad ist ebenso schädlich wie der einer Säure. In der Tat wirkt Aluminiumsulfat (d. h. der wirksame Bestandteil des Alauns) langsam zersetzend auf das Fixiernatron, wobei Schwefelwasserstoff entsteht. Auch hier geben Seyewetz und Chicandard für die dabei stattfindende Reaktion zwischen Fixiernatron und Alaun eine Erklärung, die wir nicht für richtig halten. Ihrer Ansicht nach würde zunächst unterschwefligsaurer Alaun entstehen, welcher in Gegenwart von Wasser allein in Schwefelwasserstoff und Aluminiumsulfat sich zersetzt; durch das beständige Wiederentstehen von Aluminiumsulfat würde eine beliebige, selbst grosse Menge Fixiernatron zersetzt werden können.

Aus unseren Untersuchungen hat sich dagegen ergeben, dass eine so leichte Oxydation des unterschwefligsauren Aluminiumoxydes zu Sulfat und mithin die fortgesetzte Wirkung des Alauns ausgeschlossen ist. Wir konnten übrigens diese fortgesetzte unaufhörliche Wirkung auf Grund direkter Versuche nicht bestätigen.

Unserer Ansicht nach geht zwischen Alaun und Fixiernatron zunächst eine doppelte Zersetzung unter Bildung von unterschwefligsaurem Aluminium und Natriumsulfat vor sich; darauf zersetzt sich das unterschwefligsaure Aluminium zu Aluminiumsulfit und -bisulfit, also nicht unter Wiederentstehung von Sulfat. Die Gleichung ist folgende:

$$\underset{\text{Unterschwefligsaures Aluminiumoxyd}}{3\,Al_2(S_2O_3)_3} + \underset{\text{Wasser}}{9\,H_2O}$$

$$= \underset{\text{Aluminiumsulfit}}{2\,Al_2(SO_3)_3} + \underset{\text{Aluminiumbisulfit}}{Al_2(HSO_3)_6} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{6\,H_2S}.$$

Wie dem nun auch sein mag, der Alaunzusatz zu den Fixierbädern ist entschieden unzweckmässig, ausser, wenn man gleichzeitig Substanzen zusetzt (wie z. B. Natriumsulfit oder Natriumbisulfit), welche die Zersetzung des Fixiernatrons verhindern. Auch das essigsaure Natron kann zu dem Zwecke vorteilhaft verwendet werden, um die zersetzende Wirkung des Alauns auf das Fixiernatron zu verhindern. Da nun übrigens der Alaunzusatz allein den Zweck hat, die Gelatineschicht der Negative zu härten, so kann dieses durch die gesonderte Behandlung der Platten im Alaunbade doch viel besser erreicht werden als durch das gemischte Alaunfixierbad, welches viel weniger härtend wirkt.

Sowohl wenn die Behandlung mit Alaun vor dem Fixieren als nach demselben vorgenommen wird, muss das Negativ gut ausgewaschen werden, um zu vermeiden, dass Alaun in das Fixierbad (wenn dieses kein Sulfit oder Bisulfit enthält) oder Fixiernatron in das Alaunbad übertragen werde.

Zum Schlusse geben wir rationelle Vorschriften für die Herstellung von saurer, d. h. schwefliger Säure in Form von Bisulfit enthaltenden Fixierbädern.

A) Fixiernatron . . . . . 300 g,
käufliches flüssiges Natriumbisulfit (32 Grad Bé.) . . 50—100 g,
Wasser . . . . 1000 ccm.

B)			
Fixiernatron	300 g,	Natriumsulfit zuerst in 1 Liter Wasser auflösen, dann die Weinsäure und nach vollkommener Lösung desselben das zerstossene Fixiernatron hinzusetzen.
kristallisiertes Natriumsulfit	60 „	
Weinsäure	30 „	
Wasser	1000 ccm,	

Sowohl zu der Lösung A wie zu der Lösung B kann man zur Erzielung grösserer Haltbarkeit 20 g pro Liter Kochsalz zusetzen. Die beiden Lösungen verhalten sich ganz analog. Wenn kein gutes Bisulfit zu haben ist, soll man der Lösung B den Vorzug geben.

Bevor wir diesen Gegenstand verlassen, ist noch zu erwähnen, dass das Fixiernatron nicht das einzige Fixiermittel für die Bromsilber-Gelatineplatten ist. Es existieren auch noch andere, auf das Bromsilber mehr oder weniger stark lösend wirkende Substanzen; diese sind das Cyankalium, das Natriumsulfit und verschiedene Sulfokarbamide. Diese Substanzen können jedoch keine praktische Verwendung finden, da sie nicht geringe Nachteile haben. Das Cyankalium z. B. greift das Bild an und ist stark giftig; das Sulfit fixiert selbst in sehr konzentrierter Lösung erst in einigen Stunden. Die Sulfokarbamide haben einen hohen Preis und fixieren nicht so gut wie das Fixiernatron. Das eigentliche Sulfokarbamid ($N_2 H_4 CS$) und das Allylsulfokarbamid ($N_2 H_3 [C_3 H_5] CS$) können dagegen, wie Bogisch empfiehlt, zur Beseitigung des bei Verwendung von Pyrogallussäure entstehenden Gelbschleiers sehr gute Dienste leisten. Zu diesem Zwecke genügt es, das Negativ in folgende Lösung zu tauchen:

Sulfokarbamid	20 g,
Citronensäure	10 „
Wasser	1000 ccm.

Wir fanden, dass der Gelbschleier auf diese Weise nicht immer zu beseitigen ist; das hängt von der Ursache desselben ab. In vielen Fällen wird er aber wenigstens verringert. Nach Dr. Bogisch wirkt das Sulfokarbamid auf die Oxydationsprodukte des Entwicklers, welche den Gelbschleier hervorrufen, reduzierend.

Der Gelbschleier kann jedoch viel sicherer mittels des Permanganates — wie der dichroïtische Schleier — beseitigt werden.

XL. Kapitel.

Härtung und Abziehen der Bildschicht.

Waschen nach dem Fixieren. — Rasches Trocknen mit Alkohol. — Härtung der Schicht. — Verwendung von Kalialaun und Chromalaun zu diesem Zwecke. — Verwendung von Formalin. — Abziehen der negativen Bildschicht.

Nach dem Fixieren müssen die Negative durch gründliches Waschen vom Fixierbade gänzlich befreit werden, da sonst die etwa zurückbleibenden Spuren desselben mit der Zeit das Bild verderben würden. Es empfiehlt sich, möglichst in laufendem Wasser zu waschen; zu diesem Zwecke benutzt man eigene Waschtröge, welche vermöge ihrer Konstruktion ein fortwährendes oder zeitweises Wechseln des Wassers automatisch gestatten. Sehr geeignet sind zu diesem Zwecke die sogen. Tantalusgefässe. Hat man jedoch kein laufendes Wasser zur Verfügung, so kann man auch durch öfteres Wasserwechseln in den Schalen waschen. Nach den Untersuchungen von Grundy und Haddon genügt ein vier- bis fünfmaliger Wasserwechsel in den Schalen, um das Fixiernatron vollkommen zu beseitigen. Das lange Wässern ist gänzlich überflüssig, auf jeden Fall ist es aber besser, etwas mehr als zu wenig zu waschen. Um sich zu überzeugen, dass das Fixiernatron beseitigt ist, genügt es, ein kleines Quantum vom letzten Waschwasser zunächst mit etwas Stärkekleister (gekochter Stärkekleister) und dann mit einem Tropfen fünfprozentiger, alkoholischer Jodlösung zu versetzen; tritt eine violette Färbung ein, so ist das ein Zeichen, dass das Fixiernatron vollkommen beseitigt ist.

Auch die neueren Untersuchungen von Dr. Reiss am photographischen Laboratorium der Universität Lausanne und der Gebrüder Lumière haben die Ueberflüssigkeit des langen Waschens nachgewiesen. Es wurden verschiedene Fixiernatronzerstörer empfohlen, welche den Zweck haben sollen, die letzten Spuren Fixiernatron zu oxydieren und somit für das Bild unschädlich zu machen. Auf diese Weise fällt das lange Waschen weg, indem die Haltbarkeit des Bildes durch Zersetzung des Natron- und Silberhyposulfites gesichert wird.

Wir konnten auf Grund unserer Untersuchungen feststellen, dass eine zwei- bis dreiprozentige Ammoniumpersulfatlösung mit so viel Ammoniak versetzt, bis der Geruch

deutlich wird, sehr gut als Fixiernatronzerstörer dienen kann, weil diese Mischung das Fixiernatron oxydiert, ohne während ihrer Wirkung (4 bis 5 Minuten) das Bild anzugreifen. Unseres Erachtens basiert das von der Firma Lumière 1902 in den Handel gebrachte Thioxydant Lumière auf diesem von uns zuerst bekannt gegebenen Prinzipe. Auch das Wasserstoffsuperoxyd ist, wie wir vor einigen Jahren empfohlen haben, ein guter Fixiernatronzerstörer; leider aber ist es zu teuer. In neuerer Zeit wurde das Kaliumperkarbonat ($K_2 C_2 O_6$) als Fixiernatronzerstörer empfohlen und von einigen Firmen in Tablettenform in den Handel gebracht; dieses ist jedoch absolut ungeeignet zu diesem Zwecke. Wir haben nachgewiesen, dass diese Substanz beim Auflösen in Wasser sofort nach folgender Gleichung zersetzt wird:

$$K_2 C_2 O_6 = K_2 CO_3 + CO_2 + O,$$

so dass die Flüssigkeit absolut gar keine oxydierende Wirkung besitzt. Allen diesen Mitteln ist jedoch eine gute Fixierung mit konzentrierter Lösung und darauffolgendes genügend langes Waschen vorzuziehen.

* *
*

Nach dem Waschen lässt man die Negative freiwillig trocknen, indem man sich dazu eigener Trockenständer bedient. Wenn dies nicht schon vorher geschehen, so empfiehlt es sich sehr, vor dem Trocknen die Negative in einer zehnprozentigen Alaunlösung zu baden, worauf einfach gewaschen wird. Die Behandlung mit Alaun ist namentlich im Sommer von der grössten Wichtigkeit, da die Gelatine, sei es durch Anfang von Fäulnis oder durch andere Ursachen, zu leicht zur Löcherbildung neigt. Die mit Alaun behandelten Negative trocknen schneller. Anstatt des Alaunbades kann man sich einer fünfprozentigen Formaldehydlösung zu diesem Zwecke bedienen. Hat man schnell ein Negativ zu trocknen, um eine Kopie zu machen, so lässt man die noch nasse Platte 10 Minuten in Alkohol liegen, worauf eventuell auch bei mässiger Wärme getrocknet werden kann. An Stelle des gewöhnlichen Alkohols empfiehlt es sich, den Methylalkohol zu benutzen, welcher flüchtiger ist und somit rascher zum Ziele führt. Da der Alkohol das Wasser vollkommen aus der Schicht entfernt, ist ein schnelles Trocknen auch bei mässiger Wärme möglich.

Die härtende Wirkung des Alauns auf die Gelatine beruht auf der Entstehung einer unlöslichen Verbindung von Gelatine

und Aluminiumsulfat (welches den wirksamen Bestandteil des Alauns bildet). Diese Erscheinung kann leicht beobachtet werden, wenn man eine Alaunlösung in eine warme Gelatinelösung giesst. Die Gelatine erstarrt zu einer gallertartigen Masse, welche selbst bei stärkerem Erhitzen nicht wieder flüssig wird.

Eine noch erheblichere Wirkung derselben Art wie Kalialaun übt Chromalaun aus. Chromalaun ist ein Doppelsalz von Chromo- und Kaliumsulfat, mit analoger chemischer Formel wie der Kalialaun:

$$Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\,H_2O.$$

Chromalaun stellt dunkelviolette Kristalle vor. Er ist in Wasser leichter löslich, als Kalialaun. Die Lösungen sind zuweilen grün, zuweilen violett; für diese Farbenverschiedenheit hat man keine zuverlässige Erklärung gefunden.

Im Jahre 1902 veröffentlichten wir in photographischen und chemischen Fachzeitungen die Ergebnisse einiger Versuche über die Wirkung der Chromverbindungen auf Gelatine.

Bei diesen Versuchen wurden gleich grosse, mit verschiedenen härtenden Lösungen behandelte Gelatinehäutchen in Wasser oder in schwach salzsaure Lösungen getaucht und die Ausdehnung derselben beobachtet. Unsere Untersuchungen führten uns zu folgenden, für die Praxis besonders wichtig erscheinenden Schlussfolgerungen:

1. Der im Handel vorkommende Kalichromalaun und Ammoniakchromalaun (welche analoge Zusammensetzung haben) üben, ungeachtet der Konzentration der verwandten Lösung und der Behandlungsdauer, im allgemeinen eine sehr beschränkte Wirkung aus.

2. Die schwache Wirkung der Handelsprodukte hängt ohne Zweifel mit dem ziemlich bedeutenden Säuregehalt derselben zusammen.

3. Die Neutralisation der Chromalaunlösungen mit Ammoniak oder Soda kann in der Kälte nicht gut geschehen, weil an den Berührungsstellen des Alkalis ein in der Kälte selbst durch Umrühren und trotz des Säuregehaltes der Flüssigkeit sehr schwer löslicher Chromoxydhydrat-Niederschlag entsteht. Die Neutralisation muss daher in siedender Flüssigkeit vorgenommen werden.

4. Die neutralisierte Chromalaunlösung hat eine relativ härtende Wirkung auf Gelatine.

5. Die grösste härtende Wirkung hat jedoch der basische Chromalaun, welcher erhalten wird, indem man der siedenden Chromalaunlösung einen Ueberschuss an Ammoniak zusetzt, d. h. so viel Ammoniak, dass nach Neutralisierung der Säure noch etwas ungelöstes Chromoxydhydrat nach $^1/_2$ bis einstündigem Kochen zurückbleibt.

6. Die basische Chromalaunlösung färbt die Gelatine schwach grün, macht sie aber selbst gegen stark saure Lösungen widerstandsfähig. Die 1 bis 2 Stunden mit 20prozentiger basischer Chromalaunlösung behandelte Gelatineschicht kann mit der grössten Leichtigkeit mittels Fluorwasserstoffsäure abgezogen werden.

7. Die durch Behandlung mit basischer Chromalaunlösung erhaltene Widerstandsfähigkeit der Gelatine ist so gross, dass man dieselbe zu Photogravürezwecken verwenden kann.

8. Der Ammoniak-Chromalaun und Kalichromalaun zeigen ein fast identisches Verhalten. Das Chromchlorid sowie die Chromsalze mit organischen Säuren (Weinsäure, Essigsäure) haben, selbst mit Ammoniak in Ueberschuss behandelt, eine viel geringere Wirkung.

9. Das neutrale oder basische schwefelsaure Chromoxyd verdankt seine härtende Wirkung seinem Vermögen, mit der Gelatine eine Chromoxyd- ($Cr_2 O_3$) oder eine basische Chromsulfatverbindung zu bilden. Es scheint, dass durch Zersetzung der Chromsulfatlösung Chromoxyd entsteht, welches sich mit der Gelatine verbindet, während bei den Chromsalzen organischer Säuren und bei Chromchlorid solches nicht der Fall ist.

10. Da die neutrale oder basische Chromalaunlösung durch Einwirken auf die Gelatine Chromoxyd abgibt, so ist es leicht begreiflich, dass diese nach wiederholtem Gebrauch sauer oder weniger basisch wird, und daher nach und nach weniger härtend wirkt.

11. Der Kalialaun übt auf die Gelatine eine geringere härtende Wirkung als Chromalaun aus, selbst wenn er, wie dieser, mit Ammoniaküberschuss behandelt wird.

12. Ersetzt man die 20prozentige basische Chromalaunlösung durch eine gemischte Lösung von 10 Prozent Chromalaun und 10 Prozent Kalialaun und behandelt man letztere in der Wärme mit Ammoniaküberschuss in der bereits angegebenen Weise, so hat man ein mindestens ebenso kräftig wirkendes Härtebad, wie die 20prozentige Chromalaunlösung, welches jedoch den Vorteil bietet, die Gelatine weniger zu färben.

Die Herren Lumière und Seyewetz bestätigten später auf Grund ihrer Untersuchungen die Erscheinung, dass die mit Ammoniaküberschuss in der Wärme behandelte Chromalaunlösung auf die Gelatine energischer härtend wirkt, als der gewöhnliche Chromalaun. Sie sind jedoch der Ansicht, dass die Säure der Chromverbindung auf deren härtende Wirkung keinen Einfluss hat. Daher würden nach ihrer Ansicht das essigsaure Chromoxyd, das Chlorid und andere mit Ammoniaküberschuss neutralisierte Chromsalze ihrer Wirkung nach dem Chromsulfat gleichkommen. Nach der Veröffentlichung der Herren Lumière und Seyewetz haben wir wieder vergleichende Untersuchungen angestellt und können mit absoluter Sicherheit behaupten, dass es unmöglich ist, mit essigsaurem Chromoxyd und mit anderen Chromsalzen organischer Säuren einen, verdünnten Säuren widerstehenden Härtegrad der Gelatine zu erreichen. Die mit Chromchlorid oder essigsaurem Chromoxyd (nach Behandlung dieser mit Ammoniaküberschuss) behandelten Gelatinefilms dehnten sich in verdünnten (ein- bis zweiprozentigen) Säuren in jedem Falle ganz bedeutend, während dies bei den mit basischem Chromalaun behandelten Gelatinefilms nicht geschieht.

In der Praxis kommt daher nur dieses letztere Chrompräparat in Betracht, da nur mit Hilfe dieses eine genügende Härtung der Gelatineschicht zum Zwecke des Abziehens derselben mittels Fluorwasserstoffsäure ohne jede Ausdehnung oder Formveränderung möglich ist. Aus den Untersuchungen von Lumière und Seyewetz ergibt sich ferner, dass das in der Gelatine festgehaltene Gewicht Chromoxyd (Cr_2O_3), welches Chromsalz man auch verwenden mag, 3,3 bis 3,5 Prozent beträgt, und dass das dabei entstehende Produkt eher ein Additionsprodukt als eine eigentliche Verbindung ist.

Wir sind dagegen der Ansicht, dass die Menge des Chromoxyds, welches sich mit der Gelatine verbindet, vor allem von dem Grade der basischen Eigenschaften des verwendeten Chromsalzes abhängig ist, und dass man mit stark basischem Chromsulfat die chromoxydreichsten Verbindungen erhalten kann.

* * *

Handelt es sich darum, die Bildhaut nur so weit zu härten, dass sie beim Waschen und bei den sonstigen Behandlungen widerstandsfähiger wird, so genügt eine fünfprozentige Kalialaunlösung im allgemeinen vollkommen. Die Negative können entweder vor oder nach dem Fixieren mit dieser Lösung

behandelt werden, wobei darauf zu achten ist, dass kein Fixiernatron mit dem Alaun in Berührung kommt. Bei grosser Wärme ist es vorteilhafter, nach dem Entwickeln zu härten, da sonst der Zweck teilweise verfehlt sein würde, weil das Negativ in der Fixierlösung und im Waschwasser wegen der Temperatur leiden könnte. Man hat dabei aber den einen Nachteil, dass die vor dem Fixieren gehärteten Negative viel langsamer fixieren.

Seit einigen Jahren ist noch eine andere, von Herrn Mussat besonders empfohlene, sehr energisch härtend wirkende Substanz in die Praxis eingeführt worden. Es ist dies das Formalin des Handels, welches chemisch eine Lösung von Formaldehyd vorstellt. Das Formaldehyd gibt mit Gelatine eine noch unbestimmte, Formolgelatine genannte Verbindung, welche auch in heissem Wasser unlöslich ist und nur durch besondere chemische Behandlung in Lösung übergeführt werden kann. Die mit Formalin gehärteten Negative können im Trockenkasten bei 40 bis 50 Grad ohne jede Gefahr getrocknet werden. Diese Trockenmethode ist billiger, als die mit Alkohol.

Das Formaldehyd hat eine sehr einfache chemische Zusammensetzung und entspricht der Formel CH_2O. Es riecht stechend, ist in Wasser in jedem Verhältnis löslich und die selbst stark verdünnten Lösungen wirken energisch antiseptisch. Das Formalin des Handels enthält im allgemeinen höchstens bis 40 Prozent Formaldehyd.

Zum Härten der Negative nimmt man eine fünf- bis zehnprozentige Formalinlösung (d. h. Formalin des Handels). Die Wirkung ist eine schnelle, 5 bis 10 Minuten genügen; nach dieser Behandlung ist nur kurzes Waschen erforderlich, da die Anwesenheit einer kleinen Menge Formalin im Fixierbade keine nachteiligen Folgen besitzt.

Das Formalin dient ausserdem auch zum Abziehen der Negativschicht vom Glase. In den meisten Fällen löst sich die Gelatineschicht nach einstündiger Behandlung in einer 20 prozentigen Formalinlösung mit Leichtigkeit vom Glase ab; es genügt zu diesem Zwecke, die Ränder einzuschneiden und die Bildschicht behutsam an einer Ecke zu heben. Da diese Bildschicht zu dünn ist, um aufbewahrt werden zu können, so muss sie in folgender Weise verstärkt werden: Man überträgt sie auf eine mit elastischem Rizinusöl-Kollodium vorpräparierte Platte (1 bis 2 Prozent Kollodium mit 1 Prozent

Rizinusöl) und presst sie mit dem Rollenquetscher darauf; nach dem Trocknen giesst man eine zweite Kollodiumschicht darauf und kann dann nach nochmaligem Trocknen das Ganze von der Platte abziehen. Die Bildschicht befindet sich somit zwischen zwei Kollodiumschichten und kann flach aufbewahrt werden.

* * *

Anstatt eine Formalinlösung zur Härtung der Schicht (die wegen der sich entwickelnden Dämpfe lästig ist) zu benutzen, ist es vorteilhafter, weil sicherer und billiger, eine 20 prozentige Lösung von basischem Chromalaun, in der vorerwähnten Weise hergestellt, zum Härten der Bildschicht zu verwenden.

Die trockenen Platten müssen vorher 5 Minuten in Wasser eingeweicht und dann 1 Stunde in dem basischen Chromalaunbad gelassen werden. Die Bildschicht kann dann leichter abgezogen werden, als beim Gebrauche von Formalin; auch ist dieselbe widerstandsfähiger und nicht dehnbar, wie zuweilen bei diesem. Es ist jedoch zu beachten, dass es sowohl bei Verwendung von Formalin wie von Chromalaun nicht selten schwer ist, die Bildschicht unversehrt abzuziehen. Wir ziehen daher in jedem Falle die Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure (1 bis 2 Prozent) oder noch hesser mit angesäuerter Alkalifluoridlösung vor. Die Bildschicht löst sich meistenteils freiwillig ab und kann daher äusserst leicht und, wenn sie mit basischer Chromalaunlösung gehärtet wurde, ohne jede Gefahr von Beschädigungen oder Ausdehnungen abgezogen werden.

Die Fluorwasserstoffsäure ermöglicht dadurch das Abziehen, weil sie dabei vermöge ihrer Eigenschaft, das Glas anzugreifen, etwas auf die Oberfläche der Glasplatte wirkt. Durch die Wirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Glas entsteht Siliciumfluorid, welches im Entstehungsmoment gasförmig ist; dieser Gasentwicklung glauben wir das freiwillige Ablösen der Bildschicht von der Glasplatte zuschreiben zu müssen. Durch Verbindung von Siliciumfluorid mit Wasser entsteht die Siliciumfluorwasserstoffsäure. Wir haben nachgewiesen, dass zu dem genannten Zwecke eine mit 5 Prozent Salzsäure oder 2 Prozent Schwefelsäure angesäuerte fünfprozentige Fluornatrium- oder Fluorkaliumlösung gleich gut dienen kann. Die Verwendung dieser Lösungen ist eine

sehr bequeme, da sie auch in Glasflaschen unbegrenzt aufbewahrt werden können. Zum Gebrauche versetzt man sie mit der nötigen Säure, nachdem man die Lösung in eine Papp- oder Celluloïdschale (keine Porzellanschale!) gegossen hat. Auf diese Weise kann man die teueren Kautschukflaschen entbehren und vermeidet auch den Gebrauch einer ziemlich gefährlichen Substanz, da Fluorwasserstoffsäure bekanntlich auf die Haut stark ätzend wirkt.

Man wird daher zum sicheren Abziehen eines Negatives folgendermassen verfahren: Das vorher in Wasser eingeweichte Negativ wird mit einer 20 prozentigen basischen Chromalaunlösung behandelt; letztere stellt man her, indem man 200 g Chromalaun in 1 Liter Wasser auflöst und der siedenden Lösung nach und nach so viel Ammoniak zusetzt, bis eine nach halbstündigem Kochen anhaltende Trübung entsteht. Gewöhnlich genügen 20 bis 30 ccm Ammoniak. In dieser Lösung, nachdem sie erkaltet, verbleibt das Negativ mindestens 1 Stunde und wird dann ohne Abwaschen direkt in eine Lösung von 100 ccm Wasser, 5 g Fluornatrium oder Fluorkalium und 2 ccm gewöhnlicher Schwefelsäure getaucht. Nach einer kurzen Zeit fängt die Bildschicht an, sich abzulösen und kann mit Leichtigkeit abgezogen werden. Die Schicht wird nun gewaschen und muss dann, wenn sie frei aufbewahrt werden soll, mit Kollodium verstärkt werden. Soll sie aber, wie es am häufigsten der Fall ist, umgekehrt werden, so wird sie in eine lauwarme zweiprozentige Gelatinelösung getaucht, dann glatt auf eine Glasplatte gelegt und getrocknet.

XLI. Kapitel.

Die Verstärkung der Negative. Verschiedene Verstärkungsmethoden.

Nutzen der Verstärkung. — Vermeidung derselben durch Verwendung besonders präparierter Bildschichten für den positiven Druck. — Wichtigkeit der Unterscheidung zwischen schwachen und mangelhaften Negativen. — Quecksilber-Verstärkungsverfahren. — Bei der Quecksilberchlorid-Verstärkung vor sich gehende Reaktion. — Schwärzung des gebleichten Bildes mittels Ammoniaks, Natriumsulfits und Natriumhyposulfits[1]). — Mehrfache Verstärkung. — Vorteile im Gebrauch des Bromkaliums zusammen mit Quecksilberchlorid. — Schwärzung des mit Quecksilberchlorid gebleichten Bildes mittels Silbernitrat-Cyankaliummischung. — Verstärkungsmethode mit einer Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium nach Lumière. — Kupferbromid-Verstärkungsverfahren. — Prinzip dieses Verfahrens. — Anwendung desselben zur Erhöhung oder Schwächung der Kontraste im Negativ.

Es kommt oft vor, dass ein Negativ entweder infolge unrichtiger Exposition oder zu schwacher Entwicklung zwar alle Einzelheiten enthält, aber nicht die genügende Kraft besitzt, um auf den gewöhnlichen Papieren gute positive Kopieen zu liefern. Solche Negative müssen verstärkt werden, d. h. die Lichter und die Halbtöne müssen dichter gemacht werden. Man kann auch besonders präparierte, kontrastreich kopierende Papiere zur Herstellung von Bildern nach solchen Negativen benutzen, wenn man letztere unverändert lassen will. Derartige Papiere existieren bekanntlich im Handel. Gewisse Verfahren, wie z. B. das Platinverfahren, gestatten auch die Präparation solcher Papiere, mit welchen man Bilder in beliebigen Kontrasten erhalten kann. Ein sehr bedeutender Künstlerphotograph, Puyo, meinte ganz richtig, dass zur Erzielung wirklich künstlerischer Photographieen von bedeutender Wirkung das Papier stets vom Künstler selbst, je nach den an die Arbeit gestellten Anforderungen und nach der Art des Objektes, sowie nach Beschaffenheit des Nagatives, in verschiedener Weise hergestellt werden müsste. Ausser dem Platinpapier entspricht auch das Gummibichromatpapier vorzüglich den gestellten Anforderungen. Da jedoch in den meisten Fällen die gewöhnlichen Papiere unentbehrlich sind, so ist die Verstärkung solcher Negative, welche aus Mangel an Kraft und Kontrasten nicht gut kopieren, notwendig.

---

1) Fixiernatron = unterschwefligsaures Natron.

Wir bemerken jedoch, dass nicht jedes flaue Negativ vorteilhaft verstärkt werden kann. Man muss die schwachen, aber detailreichen von den schwachen unvollständigen Negativen unterscheiden. Letztere, von zu kurzer Exposition herrührend, können meistens durch die Verstärkung nicht verbessert werden, und ist es wohl ratsamer, sie zu vernichten. Durch die Verstärkung können wohl die Kontraste erhöht werden, jedoch niemals die fehlenden Details zur Geltung gebracht werden. Obgleich dies ganz natürlich ist, gibt es doch viele, die jedes schwache Negativ ohne Unterschied zu verstärken versuchen, obwohl dies ganz aussichtslos ist.

Gewöhnlich wird zum Verstärken das Quecksilberchlorid angewandt. Das fixierte und gewaschene Negativ (ein vollkommenes Waschen ist in diesem Falle unbedingt erforderlich) wird zunächst in eine zweiprozentige Quecksilberlösung gelegt. Hier wird das Bild gebleicht, weil der Silberniederschlag des Bildes durch Chlorsilber und Quecksilberchlorür, welche weiss sind, ersetzt wird. Die Reaktion geht nach folgender Formel vor sich:

$$\underset{\text{Silber}}{Ag_2} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{2\,Hg\,Cl_3} = \underset{\text{Silberchlorid}}{2\,Ag\,Cl} + \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg_2\,Cl_2}$$

Das so erhaltene weisse Bild muss dann geschwärzt werden, wozu verschiedene Bäder dienen können.

In jedem Falle muss vorher durch gründliches Waschen mit destilliertem Wasser und nachheriges sorgfältiges Waschen mit gewöhnlichem Wasser das Quecksilbersalz vollständig aus der Schicht entfernt werden. Als Schwärzungsmittel wird gewöhnlich eine zehnprozentige Ammoniaklösung verwendet.

Das Ammoniak wirkt folgendermassen: Es löst ganz oder teilweise das Chlorsilber auf und verwandelt das Quecksilberchlorür in Dimerkurammoniumchlorür, welches schwarz und unlöslich ist. Diese Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg_2\,Cl_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,H_3\,N} = \underset{\text{Dimerkurammoniumchlorür}}{Hg_2\,H_2\,NCl} + \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{H_4\,NCl.}$$

Das Dimerkurammoniumchlorür ist kein beständiger Körper, da es sich unter dem Einflusse des Lichtes zersetzt. Aus diesem Grunde lassen die mit dem Quecksilber-Ammoniakverfahren verstärkten Negative in Bezug auf Haltbarkeit etwas zu wünschen übrig. Zur Erzielung besserer Haltbarkeit em-

die Erreichung jedes beliebigen Intensitätsgrades möglich sei, was jedoch in der Praxis nicht zutreffend ist.

Eine andere Methode, eine sehr bedeutende Verstärkung zu erhalten, ist die Verwendung von Alkalisulfid als Schwärzungsmitel des durch Quecksilberchlorid gebleichten Negatives, wie z. B. durch Kaliumpolysulfid, gewöhnlich Schwefelleber genannt. Das mit Qucksilberchlorid gebleichte Negativ muss in solchen Fällen vor allem sehr sorgfältig während mehrerer Stunden in fliessendem Wasser gewaschen werden, worauf es in eine frisch bereitete und filtrierte einprozentige Kaliumsulfidlösung gelegt wird. In dieser wird das Bild infolge Entstehung von Quecksilbersulfid und Silbersulfid, zweier sehr dichter schwarzer Körper, geschwärzt.

Bei diesem Verfahren hat man jedoch den grossen Nachteil, dass die Negative selbst bei sorgfältigem Waschen nach dem Bleichen mehr oder weniger gelb gefärbt werden, obgleich die Verstärkung eine bedeutend kräftigere ist, als die mit dem gewöhnlichen Verfahren erhaltene. Dieses Verfahren wird daher fast ausschliesslich bei dem Kollodiumverfahren angewandt, wobei an Stelle des Kaliumpolysufids (Schwefelkalium) das Schwefelammonium vorgezogen wird. Letzteres ist dem Schwefelkalium deshalb vorzuziehen, weil es sich an der Luft nicht so rasch unter Schwefelausscheidung zersetzt, wodurch ein öfteres Erneuern und Filtrieren des Bades nötig wird; das Schwefelammonium ruft auch nicht so leicht den allgemeinen Gelbschleier hervor. Im Handel befindet sich ein Schwefelammonium, dessen Zusammensetzung eher einem neutralen $(H_4 N)_2 S$, als einem sauren Sulfid entspricht; ersteres ist nämlich für den Zweck weniger geeignet, weil das Bild weniger dicht ausfällt.

Im allgemeinen wird aber heute bei Anwendung der Verstärkungsmethode mit Sulfid bei dem Kollodiumverfahren das Schwefelnatrium vorgezogen, welches zwar keine so kräftige Verstärkung liefert, wie das Schwefelammonium, dafür aber nicht so unangenehm riecht und nicht die auf manche Substanzen, hauptsächlich auf die Silberbäder, schädlich wirkenden Gase oder Dämpfe entwickelt, wie das letztere.

Zur Herstellung einer gut haltbaren Quecksilberchloridlösung empfiehlt es sich, ein gleiches Quantum Natriumchlorid oder Bromkalium zuzusetzen. Der Chlornatriumzusatz bietet einen doppelten Vorteil: Erstens erleichtert er die Auflösung des Quecksilberchlorids und erhöht die Haltbarkeit der

Lösungen, indem die Bildung von basischen Salzen verhindert wird. Zweitens nimmt es dem Quecksilberchlorid die Eigenschaft, die Gelatine teilweise unlöslich zu machen, wodurch ein leichteres Auswaschen des Quecksilbersalzes nach der Bleichung ermöglicht wird. Zu diesem Zwecke ist auch noch ein Zusatz von 1 Prozent Salzsäure (ausser dem Chlornatrium) sehr empfehlenswert.

Durch Bromkaliumzusatz (2 bis 3 Prozent) erhöht man nicht allein die Haltbarkeit der Quecksilberchloridlösung, sondern auch, wie Professor Eder nachgewiesen hat, den Grad der Verstärkung. Wir haben die Zweckmässigkeit eines solchen Zusatzes zu den Quecksilberchloridlösungen studiert und konnten in der Tat bestätigen, dass die Dichtigkeit der damit verstärkten Negative wesentlich erhöht wird, und zwar besonders bei Verwendung von Ammoniak oder Natriumsulfit (nicht aber von Fixiernatron) als Schwärzungsmittel. Dies hängt mit dem Umstande zusammen, dass bei Behandlung der Platten mit diesem Bade ausser Quecksilberchlorür nicht Chlorsilber, sondern Bromsilber entsteht, welches bei der Nachbehandlung mit Ammoniak ganz oder fast ganz zurückbleibt. Das Bromsilber ist ausserdem auch dichter als Chlorsilber.

Das mit Quecksilberchlorid gebleichte Negativ kann auch mittels einer Silbernitrat-Cyankaliumlösung geschwärzt werden. Man setzt eine einprozentige Cyankaliumlösung an, zu der man so viel Silbernitratlösung zusetzt, bis keine Lösung der letzteren mehr stattfindet. Mit dieser Flüssigkeit wird nun das gebleichte Negativ behandelt, welches infolge Entstehung einer schwarzen Quecksilberverbindung und vielleicht auch von etwas metallischem Silber sofort geschwärzt wird. Diese von Monckhoven angegebene Methode wird jedoch nicht mehr angewandt, da sie dem Ammoniak- oder Natriumsulfitverfahren gegenüber keinen Vorteil bietet.

Blake Smith empfahl im Jahre 1901 als Schwärzungsmittel der mit Quecksilberchlorid gebleichten Negative folgende Lösung:

Formalin	1 g,
Aetznatron	1 „
Wasser	100 „

Man erhält dadurch eine ganz bedeutende Verstärkung und kann im Bedarfsfalle die Behandlung wiederholen. Wir konnten aber auf Grund unserer Versuche konstatieren, dass die Klarheit der Negative beeinträchtigt wird.

Eine weitere sehr einfache Verstärkungsmethode, welche auf der Anwendung von Quecksilbersalzen beruht, besteht in der Verwendung einer Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung. Diese Lösung wird hergestellt, indem man zu einer fünfprozentigen Jodkaliumlösung nach und nach eine gesättigte Quecksilberchloridlösung zusetzt. Bei jedem Zusatz von Quecksilbersalz entsteht ein roter Niederschlag von Quecksilberjodid, welches sich durch schwaches Schütteln auflöst, indem sich eine Doppelverbindung von Quecksilberjodid mit Jodkalium bildet. Sobald der rote Niederschlag sich schwer oder gar nicht löst, hört man mit dem Zusatz von Quecksilberchlorid auf.

In diese Lösung wird nun nach oberflächlichem Waschen das fixierte Negativ eingetaucht; das Bild ändert seine Farbe, weil der Silberniederschlag desselben zum grössten Teil durch Quecksilberjodür, welches dunkelgrün ist, ersetzt wird. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Quecksilberjodid}}{2\,HgJ_2} + \underset{\text{Silber}}{Ag_2} = \underset{\text{Jodsilber}}{2\,AgJ} + \underset{\text{Quecksilberjodür}}{Hg_2J_2}.$$

Von Lumière und Seyewetz wurde an Stelle der Jodkalium-Quecksilberjodidlösung eine Quecksilberjodid-Natriumsulfitlösung empfohlen, wodurch eine noch erheblichere Verstärkung möglich ist. Diese Lösung wird folgendermassen angesetzt:

Wasser	100 ccm,
Quecksilberjodid	1 g,
kristallisiertes Natriumsulfit . . .	20 „

Das Quecksilberjodid löst sich in Natriumsulfit sehr leicht auf. An Stelle des Quecksilberjodids kann man Quecksilberchlorid und Jodkalium verwenden. In diesem Falle nimmt man:

Quecksilberchlorid	1 g,
Jodkalium	2 „
kristallisiertes Natriumsulfit . . .	20 „
Wasser	100 ccm.

Es ist anzunehmen, dass in Gegenwart von Natriumsulfit ein Teil des bei der angegebenen Reaktion entstehenden Quecksilberjodürs zu metallischem Quecksilber reduziert wird. In der Tat bekommt man in Gegenwart von Sulfit einen

dunkleren, grünen Ton; da kein Ueberschuss von Jodkalium vorhanden ist (wie bei Verwendung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium allein), so geht das dabei entstehende Jodsilber nicht so leicht in Lösung über und trägt somit zu der Verstärkung wesentlich bei. Auf jeden Fall lässt die Haltbarkeit der auf diesem Weg verstärkten Negative sehr zu wünschen übrig; sie verändern besonders durch Einwirkung des starken Tageslichtes während des Kopierens ihre Farbe, indem sie entweder gleichmässig gelb werden oder indem sich Flecke bilden.

Auch beim längeren Aufbewahren geschieht dasselbe; diese Erscheinung ist auf eine Oxydation und auf eine Umwandlung des Quecksilberjodürs in Quecksilberjodid und Quecksilberoxyd zurückzuführen:

$$Hg_2J_2 + O = HgJ_2 + HgO.$$

Diese Oxydation geht leichter durch Lichteinwirkung, sowie auch durch die Wirkung des aus Jodsilber frei werdenden Jods vor sich.

Lumière und Seyewetz erklären die Veränderung des verstärkten Bildes auf weniger einfache Weise; wir glauben jedoch, dass die oben angeführte Erklärung wahrscheinlicher sei. Um das Bild haltbar zu machen, ist es notwendig, wie Lumière und Seyewetz empfehlen, die verstärkten und gewaschenen Negative mit irgend einem alkalischen Entwickler (Hydrochinon, Eikonogen, Metol u. s. w.) zu behandeln, wodurch das Quecksilberjodür zum grössten Teil zu metallischem Quecksilber reduziert wird. Das Bild wird jedoch nicht wesentlich kräftiger.

Das Verstärkungsverfahren mit Quecksilberjodid bietet vor anderen den Vorteil, dass man die Verstärkung, welche direkt in einem Bade vor sich geht, verfolgen kann. Die Verstärkung ist auch erheblicher als bei anderen Methoden. Jedoch konnte festgestellt werden, dass die Klarheit der Schatten im Negativ, selbst bei sorgfältigstem Arbeiten, Schaden leidet.

Bevor wir den Gegenstand verlassen, fügen wir noch hinzu, dass die nach der Verstärkung etwa zu dicht erscheinenden Negative mit einer fünfprozentigen Ammoniumpersulfatlösung oder besser mit unserem Abschwächungsbade von Kaliumpermanganat (übermangansaurem Kali) abgeschwächt werden können, was im folgenden Kapitel auseinandergesetzt werden wird.

Die bei der Verstärkung mit Quecksilberchlorid zu beachtenden Regeln sind also folgende:

Bei einer geringen Verstärkung genügt die Behandlung des Negatives mit Quecksilberchlorid und darauf folgende Schwärzung mit konzentrierter Natriumsulfitlösung. Bei einer kräftigeren Verstärkung behandelt man das gebleichte Negativ entweder mit Ammoniak oder mit einer fünfprozentigen Natriumsulfitlösung, welche mit Kochsalz gemischt ist.

Eine noch erheblichere Verstärkung erzielt man durch Behandlung der Platte mit Quecksilberchloridlösung, welche Bromkalium enthält, und darauf folgende Schwärzung mit Sulfit oder Ammoniak.

Den höchsten Verstärkungsgrad erreicht man entweder mit der Methode der mehrfachen Verstärkung (unsere Methode oder diejenige mit Formalin und Aetznatron) oder mit der Quecksilberjodidmethode nach Lumière.

* * *

Hinsichtlich der Verstärkung mit Kupfersalzen ist folgendes zu bemerken:

Diese Methode wird zur Verstärkung der Bromsilber-Gelatinenegative wenig, bei dem Kollodiumverfahren dagegen sehr viel gebraucht. Gewöhnlich verfährt man folgendermassen. Das fixierte und gewaschene Negativ wird mit einer Kupferbromidlösung (die mit 5 Prozent Kupfersulfat und 5 Prozent Bromkalium erhalten wird) gebleicht. Die Bleichung geht infolge Entstehung von Bromsilber und Kupferbromür, zweier unlöslicher, weisslicher Körper, nach folgender Gleichung vor sich:

$$1) \quad \underset{\text{Silber}}{Ag_2} + \underset{\text{Kupferbromid}}{2\,CuBr_2} = \underset{\text{Bromsilber}}{2\,AgBr} + \underset{\text{Kupferbromür}}{Cu_2Br_2}.$$

Nach dieser Behandlung begnügt man sich oft mit der Reduktion des Bromsilbers zu metallischem Silber mittels eines alkalischen Entwicklers. Es verbleibt nur ein kleiner Teil von Kupferverbindung, welcher die Intensität des Bildes nur in geringem Grade erhöht.

Im allgemeinen lässt man jedoch noch eine zweite Behandlung mit Silbernitrat folgen, wodurch das Bild noch geschwärzt wird, weil das, bedeutende reduzierende Kraft besitzende Kupferbromür metallisches Silber auf dem Bilde

niederschlägt. Die Verstärkung erscheint in diesem Falle kräftiger, jedoch nicht sehr bedeutend, weil das Silber und Bromsilber des Bildes eine weissliche Farbe besitzt und deshalb für die aktinischen Strahlen keine genügende Dichtigkeit hat. Wir empfehlen deshalb eine dritte Behandlung zum Umwandeln des ganzen in dem Bilde enthaltenen Bromsilbers in Silber. Bevor wir zu dem praktischen Verfahren übergehen, erachten wir es für nützlich, folgende schematische Aufstellung der verschiedenen dabei vor sich gehenden Umwandlungen zu geben.

Körper, aus welchen in den verschiedenen Phasen das Negatv besteht.

Ursprüngliches Negativ	Mit Kupferbromid gebleichtes Negativ	Mit Silbernitrat behandeltes Negativ	Mit Entwickler reduziertes Negativ
Silber	Kupferbromür	Silber	Silber
—	Bromsilber	Bromsilber	Silber
—	—	Bromsilber	Silber

Die vorstehend angeführte chemische Gleichung 1 erklärt die erste, die nachstehende Gleichung 2 erklärt die zweite Umwandlung.

2) $$\underset{\text{Kupferbromür}}{Cu_2Br_2} + \underset{\text{Silbernitrat}}{4\,AgNO_3} = \underset{\text{Silber}}{Ag_2} + \underset{\text{Bromsilber}}{2\,AgBr} + \underset{\text{Kupfernitrat}}{2\,Cu(NO_3)_2}$$

Das Negativ, welches ursprünglich aus einem Teile Silber bestand, erscheint daher am Ende der Verstärkung theoretisch aus 3 Teilen Silber zusammengesetzt. Es ist keine bildzerstörende oder sonstige fremde Substanz vorhanden. Das Kupferbromid dient nur als Mittel, um Silber auf Silber zu lagern, und verschwindet im Laufe der verschiedenen Umwandlungen. In Wirklichkeit wird jedoch der eine Teil Silber nicht durch drei Teile Silber ersetzt, weil das Kupferbromür, welches etwas löslich ist, sich nicht ganz auf dem Bilde absetzt.

Die dadurch erzielte Verstärkung ist jedoch eine sehr bedeutende, und bietet diese Methode auch den Vorteil, dass man die Behandlung mehrere Male wiederholen kann, weil

das verstärkte Negativ, gleich dem ursprünglichen Bilde, ausschliesslich aus Silber besteht. Nur hat man bei Anwendung dieser Methode bei den Bromsilber-Gelatineplatten den Nachteil, dass diese bei ungenügendem Waschen sehr leicht gelb gefärbt werden; dadurch wird der Effekt der Verstärkung beeinträchtigt und die Kopierdauer erheblich verlängert.

Bei den Bromsilber-Gelatineplatten treten ferner bei dieser Verstärkungsmethode nicht selten Flecke auf, welche auf mannigfache Ursachen zurückzuführen sind. Diese Methode eignet sich daher besser für Kollodiumnegative, für welche das Verfahren in der Tat sehr oft Anwendung findet, wobei aber nur die zweite Behandlung mit Silbernitrat vorgenommen wird. Aus Gründen der Sparsamkeit kann man auch ein zweites Bad von Schwefelnatrium herstellen, durch dessen Wirkung Silber- und Kupfersulfid, beide sehr dichte Körper, auf dem Bilde abgelagert werden.

Theoretisch scheint eine solche teilweise Verstärkung dazu dienen zu können, die zu harten Kontraste eines Bildes zu mildern. Nehmen wir z. B. an, dass in einem Negativ die Silbermenge einer gewissen Fläche in den Lichtern sechsmal grösser ist als diejenige einer gleichen Fläche in den schwachen Schatten. Behandelt man nun dieses Negativ mit Kupferbromid nur so lange, bis die schwachen Schatten gebleicht sind, und schwärzt man dann sofort durch Silbernitrat und zuletzt durch Entwickler, so kann man annehmen, dass in den Schatten die Silbermenge die doppelte geworden ist; aber in den Lichtern kann sie nicht in demselben Verhältnis gewachsen sein, sie wird höchstens um etwa dasselbe Quantum wie in den schwachen Schatten zugenommen haben. Ist nun die Silbermenge in den schwachen Schatten von 1 auf 2 gestiegen, so ist sie in den Lichtern von 6 — sagen wir — auf 7 gewachsen, so dass das frühere Verhältnis 6 : 1 jetzt 7 : 2, also geringer geworden ist.

Es könnte also scheinen, als ob man auf diesem Wege schwache und zu harte Negative verbessern könnte. In der Praxis kann man jedoch diese Abschwächung der Kontraste nicht so leicht erreichen; immerhin ist eine, in dieser Weise ausgeführte Verstärkung von etwas harten Negativen nicht schädlich, weil die Kontraste nicht vergrössert werden.

Das Verstärkungsverfahren mit Kupferbromid kann mitunter zur Erhöhung der Kontraste bei eintönigen Negativen dienen. Zu diesem Zwecke wäscht man nach der Behand-

lung mit Kupferbromid einige Stunden in fliessendem Wasser, wodurch das Kupferbromür, welches nur wenig in Wasser löslich ist, in den Halbtönen, wo es nur in kleinen Mengen vorkommt, vollständig entfernt wird, während es in den hohen Lichtern, wo grössere Mengen davon vorhanden sind, fast ganz zurückbleibt, so dass dann bei der späteren Behandlung nur diese letzteren an Intensität zunehmen.

In den photomechanischen Anstalten erzielt man sehr beträchtliche Verstärkung der Kollodiumnegative durch folgende Behandlung.

Das Negativ wird zuerst in der Lösung:

destilliertes Wasser	100 ccm,
rotes Blutlaugensalz	2 g,
Bleinitrat	2 „

gebleicht, wobei an Stelle des Silberbildes Ferrocyansilber und Ferrocyanblei entsteht. Nach sorgfältigem Waschen wird mit einprozentiger Schwefel-Ammoniumlösung geschwärzt, wobei Silber- und Bleisulfid entstehen.

Zum Schlusse erwähnen wir noch das Verfahren mit einer Mischung einer geringen Menge von Silbernitrat mit Entwickler (Hydrochinon oder Metol) und Citronensäure. Eine solche Lösung setzt das Silber hauptsächlich ab, wo bereits Silber vorhanden ist, wodurch die Verstärkung bewirkt wird. Man bedient sich dieser Methode, wie wir an der betreffenden Stelle bereits erwähnten, bei dem Kollodiumverfahren. Aehnliche, auf demselben Prinzip beruhende Verfahren wurden auch für Bromsilbergelatineplatten empfohlen; wir raten aber entschieden davon ab, erstens, weil die dadurch erzielte Verstärkung eine geringe ist, und dann, weil die Negative nicht selten an Klarheit verlieren, gelb und sogar unbrauchbar werden.

Die letzte Verstärkungsmethode ist diejenige mit Ferrocyanuran. Die Vorschrift ist eine ähnliche wie bei der Tonung der positiven Bilder. Diese Methode liefert vielleicht die grösste Kraft; das Bild wird aber rot, da das Silber durch Ferrocyanuran, welches rot und nicht sehr haltbar ist, ersetzt wird. Die Verstärkung wird nach folgender Vorschrift vorgenommen. Man setzt folgende zwei Lösungen an:

A)	Urannitrat	10 g,
	Wasser	1000 ccm.

B) Ferricyankalium (rotes Blutlaugensalz) 10 g,
Wasser . . . . 1000 ccm.

Zum Gebrauche mischt man 100 ccm Lösung A und 100 ccm Lösung B und 25 ccm Eisessig.

Die Lösung muss unmittelbar nach der Herstellung benutzt werden und das Negativ gründlichst gewaschen sein, um jede Spur Fixiernatron zu entfernen, da sonst eine allgemeine Gelbfärbung auftritt.

Nach dem Verstärken wäscht man das Negativ etwa 10 Minuten. Eine etwa eintretende allgemeine rötliche oder gelbliche Färbung kann mittels einer sehr verdünnten Sodalösung (0,1 prozentig) entfernt werden. Diese letzte Behandlung muss aber kurz sein, denn sonst würde das Bild abgeschwächt werden.

Nach unseren Untersuchungen kann man mit dieser Verstärkungsmethode auch die bereits mit Quecksilberchlorid und Natriumsulfit verstärkten Negative nachbehandeln. Man erhält auf diese Weise Niederschläge von rotem Ferrocyanuran auf den Bildern, welche die Intensität derselben noch bedeutend vermehren. Noch besser eignet sich jedoch die Behandlung der Negative mit Ferricyanid und Kupfersalz (siehe bei der Kupfertonung der Bromsilberbilder auf Papier „Photographische Chemie“, II. Teil; Positivprozess), weil dadurch die Durchsichtigkeit in den Schatten unverändert bleibt. Verbindet man diese beiden sehr energischen Verstärkungsmethoden, so kann man sozusagen jedes noch so schwache Negativ retten.

Zum Schlusse erwähnen wir, dass die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin unter der Bezeichnung Agfaverstärker ein von Dr. Andresen erfundenes Präparat, welches Quecksilberjodid in Lösung mit Alkalirhodanid enthält, in den Handel gebracht hat. Dasselbe liefert eine sehr beträchtliche Verstärkung (wie die Lösung von Quecksilberjodid in Sulfit) und ziemlich haltbare Bilder, ohne dass ein anderes Reduktionsbad nötig wäre.

XLII. Kapitel.

Abschwächung und Klärung der Negative. Theorie und Praxis der Verwendung des Ammoniumpersulfates. Verwendung von Permanganat. Direkte Positive und Duplikatnegative (Kontratypen).

Abschwächung mit Cyankalium allein oder mit Quecksilberchlorid gemischt. — Abschwächung mit Kupfersalzen. — Nachteile dieses und ähnlicher Verfahren. — Abschwächung mit rotem Blutlaugensalz und Fixiernatron. — Verwendung des Persulfates — Konstitution, Herstellung und chemische Eigenschaften des Ammoniumpersulfates. — Theorie und Praxis seiner Verwendung als Abschwächer. — Verwendung zur Beseitigung des Gelbschleiers. — Wirkung des Persulfates auf das latente Bild. — Verwendung des Permanganats mit Schwefelsäure als Abschwächer für Bromsilbergelatine- und Kollodiumnegative. — Verwendung der genannten Mischung zur Erhaltung von direkten Positiven und von Duplikatnegativen.

Die Abschwächung der Negative hat im allgemeinen den Zweck, die Intensität der Bilder zu vermindern: dieselbe rührt entweder von einer zu langen Entwicklung oder von einer unrichtigen Zusammensetzung dieses Bades her. Gewisse Lösungen, welche als Abschwächer dienen, werden auch zum Klären verschleierter Negative benutzt; nicht selten erscheint jedoch das Bild nach dieser Behandlung etwas abgeschwächt und muss wieder verstärkt werden. Man kennt viele Abschwächungsmittel, je nach den einzelnen Fällen wird man das eine dem anderen vorziehen.

Die einfachste Methode besteht in der Behandlung des fixierten Negativs mit einer zwei- bis fünfprozentigen Cyankaliumlösung; von derselben wird das Silber in Cyansilber umgewandelt, welches in Cyankalium löslich ist. Das Cyankalium hat den Nachteil, dass es zu sehr auf die Halbtöne der Negative wirkt. An Stelle von Cyankalium allein, kann man eine Mischung von Cyankalium, Jodkalium (oder Jodnatrium) und Qucksilberchlorid verwenden. Prof. Dr. Eder empfiehlt folgende Vorschrift:

Wasser	1000 ccm,
Cyankalium	5 g,
Soda oder Jodkalium	2,5 g,
Quecksilberchlorid	2,5 „

Das Negativ wird wenige Minuten in dieser Lösung gelassen, weil die Wirkung eine sehr schnelle ist. Das Quecksilberchlorid verwandelt das Silber teilweise in Chlorsilber, welches sich in Cyankaliumlösung auflöst. Eine andere Abschwächungsmethode basiert auf der Verwendung von Kupfersalzen; wir ziehen zu diesem Zwecke folgende Lösung vor:

Kupferchlorid	1 g,
Wasser	100 ccm.

Das fixierte und gewaschene Negativ wird so lange mit dieser Lösung behandelt, bis sich ein weisser, aus Chlorsilber bestehender Ueberzug gebildet hat; nach dem Waschen behandelt man mit Fixiernatronlösung, wodurch das Chlorsilber aufgelöst wird. Die zwischen Kupferchlorid und Silber vor sich gehende Reaktion ist durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underset{\text{Silber}}{Ag_2} + \underset{\text{Kupferchlorid}}{2\,Cu\,Cl_2} = \underset{\text{Chlorsilber}}{2\,Ag\,Cl} + \underset{\text{Kupferchlorür}}{Cu_2\,Cl_2}.$$

Im Grunde genommen besteht diese Abschwächungsmethode in der Umwandlung eines Teiles Silber in Chlorsilber, welches durch Fixiernatron gelöst wird. An Stelle des Kupferchlorides kann man eine gemischte Lösung von Kupfersulfat (Kupfervitriol des Handels) und Kochsalz benutzen. Eine gute Vorschrift ist die folgende:

Wasser	100 ccm,
Kupfersulfat	2—3 g,
Kochsalz	5 g.

Die Energie der Wirkung des Bades hängt von der Menge des Kupfersalzes ab, auf jeden Fall ist eine verdünnte Lösung vorzuziehen, weil infolge der langsameren Wirkung derselben eine regelmässige Abschwächung stattfindet. Wann die Wirkung des Bades zu unterbrechen ist, lässt sich nicht mit Bestimmtheit feststellen. Dies lässt sich nur durch die Praxis bestimmen. Diese Abschwächungsmethode besitzt die grosse Unannehmlichkeit, dass man den richtigen Grad derselben nicht früher beurteilen kann, als bis die Behandlung mit Fixiernatron stattgefunden hat. Man ist daher stets in Ungewissheit, wann die Wirkung des Kupferbades zu unterbrechen ist.

Zur Umwandlung des Silbers in Chlorsilber oder in andere, in Fixiernatron lösliche Silberverbindungen dienen

auch andere Metallsalze oder Verbindungen. Das Eisenchlorid wirkt z. B. in ähnlicher Weise wie das Kupferchlorid; das mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumbichromat verwandelt das Silber in Silberchromat, eine Jodlösung verwandelt es in Jodsilber u. s. w. Auf die Wirkung dieser Substanzen gründen sich ebenso viele Abschwächungsverfahren. Alle haben jedoch mit den Kupfersalzen den erwähnten Uebelstand gemein, ohne dass sie vor letzteren irgendwelche Vorzüge besitzen.

Von allen Abschwächungsmethoden war bis zur Einführung des Persulfates und des Permanganates der sogen. Farmersche Abschwächer am häufigsten angewandt. Derselbe besteht aus einer Mischung von Fixiernatron und rotem Blutlaugensalz. Das letztere verwandelt das Silber in Ferrocyansilber, welches in Gegenwart von Fixiernatron sofort gelöst wird. Der Abschwächungsvorgang kann daher sehr leicht verfolgt werden. Die zwischen Silber und Kaliumferricyanid (rotem Blutlaugensalz) vor sich gehende Reaktion ist die folgende:

$$\underset{\text{Kaliumferricyanid}}{2\,K_6\,Fe_2\,Cy_{12}} + \underset{\text{Silber}}{2\,Ag_2} = \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{3\,K_4\,Fe\,Cy_6} + \underset{\text{Ferrocyansilber}}{Ag_4\,Fe\,Cy_6}.$$

Die Lösung ist wie folgt zusammengesetzt:

A) Natriumhyposulfit (Fixiernatron) . . . 10 g,
Wasser . . . . 100 ccm.

B) Kaliumferricyanid (rotes Blutlaugensalz) 2 g,
Wasser . . . . 100 ccm.

Zum Gebrauche nimmt man gleiche Teile der beiden Lösungen; soll jedoch die Abschwächung nur eine geringe sein, so nimmt man 2 Volumen von A und nur 1 Volumen von B.

Wir betonen ganz besonders, dass es erforderlich ist, die Mischung erst kurz vor dem Gebrauche vorzunehmen, da die Lösung innerhalb einer halben Stunde jede Wirkung verliert, was mit der Reduktion des roten Blutlaugensalzes durch Fixiernatron zusammenhängt. Letzteres oxydiert sich, und das Ferricyanid wird zu Ferrocyanid reduziert.

Die einmal gebrauchte Flüssigkeit könnte durch Zusatz von rotem Blutlaugensalz für den ferneren Gebrauch verwendbar gemacht werden; es ist jedoch empfehlenswerter, stets frische Mischung zu nehmen. Während dieser Behand-

lung muss das Negativ stets beobachtet und nachher sorgfältigst gewaschen werden.

Diese Methode wird heute noch zur Klärung verschleierter Negative mit Vorliebe angewendet. Das Persulfatverfahren ist für diesen Zweck weniger geeignet. In manchen Fällen ist eine sogen. lokale Abschwächung erforderlich; in diesem Falle wird das Abschwächungsbad mit dem Pinsel aufgetragen. Es empfiehlt sich, etwas Glyzerin oder Traubenzucker dem Bade zuzusetzen, um zu verhindern, dass die Flüssigkeit sich über die Konturen der betreffenden Stellen hinaus ausbreitet.

Lumière und Seyewetz empfahlen 1898 eine Ammonium-Persulfatlösung, um zu harte Negative abzuschwächen und harmonisch zu machen. Die Ammoniumpersulfatlösung hat die gute Eigenschaft, zuerst auf die dichteren Stellen des Negativs und dann auf die Halbtöne zu wirken, so dass das Verfahren nicht selten sehr nützlich ist. Wir hatten Gelegenheit, über unsere Untersuchungen über die Wirkung des Ammoniumpersulfates im „Progresso Fotografico" einen von vielen anderen Fachzeitungen wiedergegebenen Bericht zu veröffentlichen und erachten es für angebracht, den auf das Negativ-Verfahren sich beziehenden Teil hier wiederzugeben. Dieses Abschwächungsverfahren ist nach unseren und anderer Autoren Vorschriften höchst einfach. Es genügt, das fixierte und gewaschene Negativ mit einer fünfprozentigen Ammonium-Persulfatlösung zu behandeln, um in 5 bis 10 Minuten die gewünschte Abschwächung und Abstimmung der Kontraste zu erhalten. Nach dieser Behandlung ist es jederzeit erforderlich, mit fünf- bis zehnprozentiger Natriumsulfitlösung nachzubehandeln, da sonst beim Waschen und Trocknen die abschwächende Wirkung fortgesetzt würde. Indessen ist ein Zusatz von 2 bis 5 Prozent Alaun zu der fünfprozentigen Ammonium-Persulfatlösung sehr empfehlenswert, weil dadurch die auflösende Wirkung, welche das Persulfat auf die Gelatine ausübt, aufgehoben wird.

Ueber die Theorie der Wirkung stimmen wir mit den Herren Lumière und Seyewetz nicht überein. Bevor wir auf diesen Gegenstand übergehen, ist etwas über die Eigenschaften des Ammoniumpersulfates zu erwähnen.

Das Ammoniumpersulfat wird durch Neutralisierung von Acidum persulfuricum mittels Ammoniaks erhalten. Acidum persulfuricum gewinnt man durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf Schwefelsäure. Ammoniumpersulfat wird

ferner direkt durch Elektrolyse aus einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung gewonnen. Es stellt eine weisse, kristallinische, leicht lösliche Substanz vor (1 Teil Persulfat wird in 2 Teilen Wasser gelöst). Beim Auflösen braust es, vielleicht infolge Entwicklung von etwas Sauerstoff. In trockenem Zustande hält es sich ziemlich gut, während die Lösungen weniger haltbar sind.

Die allgemein angegebene chemische Formel ist:

$$(H_4 N) SO_4.$$

Genauer ist jedoch folgende Formel:

$$(H_4 N)_2 S_2 O_8.$$

Das Acidum persulfuricum sowie die Persulfate besitzen eine energische, oxydierende Wirkung; in Gegenwart von oxydierbaren Substanzen zersetzen sie das Wasser, indem sie unter Wasserstoffaufnahme und unter Freiwerden von Sauerstoff in Schwefelsäure oder in Sulfate umgewandelt werden. Ihre oxydierende Wirkung ist daher keine direkte, sondern eine indirekte und kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Ammoniumpersulfat}}{(H_4 N)_2 S_2 O_8} + \underset{\text{Wasser}}{H_2 O} = \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{(H_4 N)_2 SO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2 SO_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}.$$

Die Eisenoxydulsalze werden im Eisenoxydsalz, die Sulfite in Sulfate, das Hyposulfit in Tetrathionat und die Chromoxydsalze in Chromsäure oder in Chromate umgewandelt.

Das Persulfat hat ausser der energisch oxydierenden Wirkung eine andere, sehr interessante Eigenschaft. Es löst nämlich direkt viele Metalle auf (Zink, Aluminim, Eisen u. s. w.). Diese auf den ersten Blick befremdende Eigenschaft eines neutralen Salzes, gleich Säuren Metalle aufzulösen, findet leicht eine Erklärung, wenn man bedenkt, dass durch Einführung eines Metallatoms in das Persulfatmolekül, Sulfat entsteht. Mit Zink geht folgende Reaktion vor sich:

$$\underset{\text{Ammoniumpersulfat}}{(H_4 N)_2 S_2 O_8} + \underset{\text{Zink}}{Zn} = \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{(H_4 N)_2 SO_4} + \underset{\text{Zinksulfat}}{Zn SO_4}.$$

Mit Silber hat man eine ganz analoge Reaktion:

$$(H_4 N)_2 S_2 O_8 + Ag_2 = (H_4 N)_2 SO_4 + \underset{\text{Silbersulfat}}{Ag_2 SO_4}.$$

Infolge dieser Eigenschaft kann das Ammoniumpersulfat als Abschwächer des negativen Bildes, welches aus reduziertem Silber besteht, wirken.

Lässt man eine Persulfatlösung auf eine Silbernitratlösung einwirken, so bildet sich ein grauer Niederschlag, welcher nach Ansicht von Lumière und Seyewetz aus reduziertem Silber besteht. Durch diese Tatsache erklären sie die vorwiegende Wirkung des Persulfats auf die dichten Stellen des Negativs. Nach Lumière und Seyewetz würde an der Oberfläche des Bildes, wo das Persulfat in Ueberschuss ist, das Bestreben des Silbers, aufgelöst zu werden, im Widerspruch stehen zu der umgekehrten Tendenz des Silbers, gefällt zu werden. Dagegen in der Tiefe der Schicht, wohin nur die dichteren Teile des Bildes reichen, kann diese umgekehrte (entgegengesetzte) Reaktion nicht hervorgerufen werden, da kein Ueberschuss an Persulfat vorhanden ist. Wir konnten jedoch nachweisen, dass der graue Niederschlag nicht aus metallischem Silber besteht, weil er durch die Lösungsmittel der Silbersalze ohne Rückstand gelöst werden kann. Die oben angeführte Theorie von Lumière und Seyewetz, welche die Wirkung des Persulfates auf das Bild erklären soll, kann daher nicht aufrecht erhalten werden. Dr. Lüppo-Cramer bewies später, dass die graue Substanz aus Silberperoxyd besteht.

Zunächst bildet sich auf Zusatz von Ammoniumpersulfat zur Silbernitratlösung ein weisser, aus Silberpersulfat bestehender, später in Silbersulfat und Silberperoxyd (AgO) übergehender Niederschlag. Was die Theorie zur Erklärung der vorwiegenden Wirkung des Persulfats auf die dichteren Bildteile betrifft, so kann man nichts Bestimmtes sagen, weil keine der bisher angegebenen Theorieen annehmbar erscheint.

Ausser der neutralen Persulfatlösung versuchten wir eine mit Ammoniak alkalisch gemachte Persulfatlösung. Wir beobachteten, dass diese letztere viel langsamer arbeitet als erstere; um die in wenigen Minuten durch Persulfat allein zu erzielende Abschwächung zu erreichen, erfordert die mit Ammoniak versetzte Lösung über eine Stunde. Der Charakter der Abschwächung scheint allerdings der gleiche zu sein, wie bei dem nicht alkalisch gemachten Persulfat. Wir bemerken an dieser Stelle, dass die besondere Wirkung des Persulfates, auf die dichten Bildteile zuerst zu wirken, nicht immer in gleichem Masse sich bemerkbar macht.

Lumière und Seyewetz haben z. B. nachgewiesen, dass die mit Paramidophenol entwickelten Bilder, durch Persulfat gleichmässig und nicht vorwiegend in den dichten Teilen ab-

geschwächt werden. Vor kurzem haben wir gezeigt, dass die mit Alaun oder mit Formalin gehärteten Negative gar nicht oder äusserst wenig durch Persulfat abgeschwächt werden.

* * *

Das Persulfat findet aber nicht allein als Abschwächungsmittel, sondern auch zu sonstigen wichtigen Zwecken in der Photographie Anwendung. Es kann vor allem zur Beseitigung des Gelbschleiers und des dichroïtischen Schleiers benutzt werden, obwohl zu diesem Zwecke das Permanganatverfahren zu besseren Resultaten führt.

Die Eigenschaft des Persulfates, das Silber des Bildes aufzulösen, kann in vorteilhafter Weise zur Erzielung direkter Positive (an Stelle von Negativen) oder von Kontaktnegativen direkt nach Negativen (Kontratypen), bei denen die rechte und linke Seite verwechselt sind, benutzt werden; die Kontratypen können bei dem Kohleverfahren mit einfacher Uebertragung und in der Photokollographie (Lichtdruck) ausgezeichnete Dienste leisten. Das Verfahren zur Erhaltung von Kontratypen und direkten Positiven mittels Ammoniumpersulfats beruht auf dem gleichen Prinzip, wie das später erläuterte Permanganatverfahren; letzteres verdient jedoch wegen seiner energischeren, Silber lösenden Wirkung, und weil es die Gelatine nicht angreift, den Vorzug.

Angesichts der energischen Wirkung des Persulfates auf Silber lag die Frage nahe, ob es nicht auch auf das latente Bild Einfluss hat. Wir konnten in der Tat nachweisen, dass auf einer belichteten Platte nach 5 Minuten langer Behandlung mit zweiprozentiger Ammoniumpersulfatlösung kein Bild mehr entwickelt werden kann. Eine kurze Behandlung zerstört nicht das latente Bild, sondern schwächt es nur, es ist daher vielleicht möglich, das Persulfat vor der Entwicklung zur Korrektur starker Ueberbelichtungen benutzen zu können. Es könnte vielleicht auch zur Wiederherstellung verschleierter Platten benutzt werden.

Nach der Behandlung mit Persulfat ist es in diesem Falle jedoch, wie bei dem Permanganat, zur Wiedererreichung der verlorenen Empfindlichkeit erforderlich, die Platten mit verdünntem Ammoniak nachzubehandeln.

* * *

Ein anderer, in letzter Zeit in die Praxis eingeführter Abschwächer ist das Permanganat in, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung. Das Kaliumpermanganat (übermangan-

saures Kali) von der Formel $KMnO_4$, gibt tief rot gefärbte Lösungen und besitzt energische, oxydierende Wirkung. Ueber diesen von uns entdeckten Abschwächer berichteten wir zuerst auf dem Photographischen Kongresse in Florenz 1899 und dann auf dem Kongresse für angewandte Chemie in Paris 1900.

Wir waren anfangs mit anderen der Ansicht, dass die Wirkung der mit Schwefelsäure angesäuerten Permanganatlösung analog sei derjenigen des Persulfates, nämlich vorwiegend auf die dichten Teile des Negatives zu wirken. Später kamen wir aber zu der Ueberzeugung, dass die Wirkung des Permanganates eine allgemeinere ist als die des Persulfates.

Die Wirkung kann jedoch bei Verwendung einer nicht zu verdünnten Permanganatlösung und bei Behandlung von trockenen Negativen vorwiegend auf die dichten Teile des Bildes zur Geltung kommen. Im Anfang der Behandlung macht sich die Wirkung hauptsächlich an den dichten Stellen bemerkbar. Handelt es sich jedoch um eine allgemeine Abschwächung oder um die Klärung eines verschleierten Negativs, so wird man dasselbe vorher in Wasser aufweichen.

In letzter Zeit empfahl P. Lemercier („Photo-Revue"), die Negative vor dem Abschwächen mit Formalin zu härten, um eine grössere Wirkung der angesäuerten Permanganatlösung in den dichten Teilen hervorzubringen.

Die empfohlene Vorschrift lautet:

Uebermangansaures Kali . . .	0,5 g,
Schwefelsäure des Handels . .	5 ccm,
Wasser	1000 „

Zeigen sich nach der Behandlung gelbe oder braune Flecke, welche infolge kleiner Mengen Manganbioxyd entstehen, so kann man diese durch Nachbehandlung in einprozentiger Oxalsäurelösung sehr rasch beseitigen [1].

---

1) Die zwischen dem Silber des Bildes und der mit Schwefelsäure angesäuerten Permanganatlösung vor sich gehende Reaktion kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$\underset{\text{Silber}}{5\,Ag_2} + \underset{\text{Permanganat}}{2\,KMnO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{8\,H_2SO_4}$$
$$= \underset{\text{Silbersulfat}}{5\,Ag_2SO_4} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Mangansulfat}}{2\,MnSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{8\,H_2O}.$$

Neben dieser Reaktion geht noch eine zweite vor sich, auf welcher die Entstehung der gelben und braunen Flecke beruht, wo-

Später empfahlen wir zur Klärung der so geschwächten Negative eine zehnprozentige Natriumbisulfitlösung oder besser noch eine 15prozentige Natriumsulfitlösung mit 5 Prozent Oxalsäure [1]).

Das Bisulfit oder das ebenso wirkende angesäuerte Sulfit haben den Vorteil, dass sie das ganze im Negativ sich bildende Silbersulfat beseitigen, während durch Oxalsäure das Silbersulfat in Silberoxalat verwandelt wird und zur Fleckenbildung namentlich am Lichte Anlass gibt. Dieses Agens ist auch vorzüglich zum Abschwächen der Kollodiumnegative und besonders der Rasterbilder geeignet. Dies ist von besonderem Interesse für die photomechanischen Anstalten, und in der Tat wird dieses Verfahren in vielen solchen Anstalten jedem anderen vorgezogen. Hier haben wir einer eigentümlichen Erscheinung Erwähnung zu tun.

Wir konstatierten, dass das Ammoniumpersulfat, welches bekanntlich auf Bromsilber-Gelatinebilder sehr energisch wirkt, auf Kollodiumnegative dagegen selbst beim Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure keine bemerkbare Wirkung ausübt. Dieses verschiedenartige Verhalten der Bromsilbergelatine- und Kollodiumbilder könnte zu wichtigen Betrachtungen über die Natur der Bilder in beiden Fällen und über die Wirkungsweise des Persulfates Veranlassung geben.

Die schwefelsaure Permanganatlösung wirkt dagegen auf Kollodiumnegative energischer als auf die Bromsilbergelatine-Negative, und man muss daher eine noch verdünntere Lösung anwenden, um eine regelmässige Wirkung zu erzielen. Zu

---

bei das Permanganat auf die Gelatine oxydierend wirkt und Manganbioxyd gefällt wird:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnO_2 + H_2O + 3O.$$

Permanganat — Schwefelsäure — Kaliumsulfat — Manganbioxyd — Wasser — Sauerstoff

Der Sauerstoff wirkt auf die Gelatine und oxydiert dieselbe.

Durch Oxalsäure wird das Manganbioxyd in lösliches und farbloses Manganoxalat verwandelt und kann daher leicht beseitigt werden

$$MnO_2 + 2C_2O_4H_2 = MnC_2O_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Manganbioxyd — Oxalsäure — Manganoxalat — Wasser — Kohlensäure

1) Mit Bisulfit geht folgende Reaktion vor sich:

$$MnO_2 + H_2SO_3 = MnSO_4 + H_2O.$$

Manganbioxyd — Schweflige Säure — Mangansulfat — Wasser

Wir haben die schweflige Säure in Betracht gezogen, weil diese die wirksame Substanz des Bisulfites ist.

diesem Zwecke stellt man folgende konzentrierte Vorratslösung her:

Wasser	1000 ccm,
übermangansaures Kali	2 g,
Schwefelsäure des Handels . .	20 ccm.

Diese Vorratslösung hält sich, im Dunkeln aufbewahrt, ziemlich gut; zum Gebrauche verdünnt man einen Teil derselben mit der neunfachen Menge Wasser. Wenn man ein fixiertes und gewaschenes Kollodiumnegativ in diese Lösung legt, so bemerkt man, dass dasselbe abgeschwächt wird, und zwar werden in jedem Falle die Halbtöne zuerst angegriffen.

Wir haben diese Methode an verschiedenen Rasternegativen auf Kollodium versucht und konnten uns überzeugen, dass diese Abschwächungsmethode viel empfehlenswerter ist, als das übliche Verfahren mit unterschwefligsaurem Natron und rotem Blutlaugensalz. Die Klärung der Rasternegative geht mit diesem Verfahren sehr rasch und regelmässig vor sich, und es bleiben dabei die zur Erhaltung guter Zink- oder Kupfermatrizen nötigen schwarzen Punkte zurück. Die gebrauchte Permanganatlösung wird beseitigt, da sie unbrauchbar wird und fast gar nichts kostet.

Bei den Kollodiumnegativen beobachtet man nie die Entstehung brauner Manganbioxydflecken, weshalb im allgemeinen die Nachbehandlung mit Säure oder Bisulfit, wie diese bei den Bromsilber-Gelatinenegativen erforderlich ist, wegfällt. Diese Tatsache beruht auf dem Umstande, dass das Kollodium nicht wie die Gelatine auf das übermangansaure Kali so energisch reduzierend wirkt.

Die schwefelsaure Permanganatlösung kann auch für die mit dem Quecksilberchlorid verstärkten Bromsilber-Gelatine- und Kollodiumnegative als Abschwächer dienen. Die abschwächende Wirkung ist in diesem Falle, je nach der zum Schwärzen verwendeten Substanz, mehr oder weniger energisch.

Wir fanden in der schwefelsauren Permanganatlösung ein vorzügliches Mittel zur Beseitigung des hartnäckigsten Gelbschleiers. Würde man die Permanganatlösung direkt auf das zu klärende Negativ wirken lassen, so würde dasselbe abgeschwächt, so dass es nicht lange dieser Behandlung unterzogen werden kann. Wir empfahlen daher eine Vorbehandlung des Negativs mit Quecksilberchlorid bis zur vollkommenen Bleichung, worauf man direkt die schwefelsaure

Permanganatlösung, etwa in konzentrierter Form, auf das gebleichte Negativ einwirken lässt. Die Behandlungsdauer kann ohne Gefahr für das Bild nach Belieben verlängert werden, da das Silber- und Quecksilberchlorid durch Permanganat nicht beeinflusst werden. Auf diese Weise können die den Gelbschleier und den dichroïtischen Schleier bildenden organischen Substanzen und Silberverbindungen vollkommen oxydiert und umgewandelt werden. Durch das Schwärzen mit 30 prozentiger Natriumsulfitlösung, welcher einige Tropfen Säure zugesetzt sind, erhält man eine nur unbedeutende Verstärkung und ein klares Bild.

Wir bemerken jedoch, dass ein leichter Gelbschleier schon durch die einfache Behandlung mit Quecksilberchlorid und darauffolgender Schwärzung mit Sulfit beseitigt werden kann. Die schwefelsaure Permanganatlösung kann auch zur Darstellung direkter Positive und Kontratypen dienen. Das Verfahren wurde auch von anderer Seite als vollkommen sicher anerkannt.

Man verfährt dabei folgendermassen: Nach reichlicher Exposition einer Platte (mit möglichst gleichmässiger Schicht) unter dem Negativ entwickelt man am besten mit einem Glycinentwickler, weil dieser nach unseren Beobachtungen für die Entwicklung in die Tiefe, wie dies hier notwendig ist, am geeignetsten ist. Man setzt folgende Lösung an:

Wasser	1000 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . .	30 g,
Glycin	10 „
Pottasche	50 „
Bromkalium	1 „

Man entwickelt so lange, bis das positive Bild die ganze Tiefe der Schicht durchdrungen und infolgedessen von der Glasseite der Platte aus zu sehen ist. Zu diesem Zwecke muss die Platte mindestens eine halbe Stunde im Bade bleiben; es bildet sich zwar ein wenig Schleier, welcher aber nicht schadet. Nach dem Waschen wird die Platte nicht fixiert, sondern direkt in die schwefelsaure Permanganatlösung gelegt. Wir bedienen uns zu diesem Zweck folgender Lösung, welche die Gelatine, während die Platte im Bade liegt, nicht angreift:

Wasser	1000 ccm,
Kaliumpermanganat	2 g,
gewöhnliche Schwefelsäure . .	20 ccm.

In diesem Bade wird das Silber des positiven Bildes ziemlich rasch aufgelöst, so dass nach vollständigem Verschwinden der schwarzen Teile ein aus nicht reduziertem Bromsilber bestehendes Bild bei durchfallendem Lichte zu sehen ist; diese Arbeit kann man am Tageslichte vornehmen.

Die Platte erscheint jedoch durch Manganbioxyd stark braun gefärbt und muss daher zunächst durch zehnprozentige Oxalsäurelösung entfärbt werden. Das negative Bild ist jetzt deutlich zu sehen. Die Platte wird gewaschen, um die Oxalsäure zu entfernen, und muss dann nochmals entwickelt werden, um das nicht reduzierte Bromsilber, aus welchem das negative Bild besteht, zu schwärzen. Dies ist, weil das Bromsilber durch die verschiedenen Behandlungen schwerer reduzierbar geworden ist, nicht leicht. Am besten eignet sich zu dieser zweiten Entwicklung, unseren Erfahrungen nach, eine nach folgender Vorschrift zusammengesetzte, aus Metol, Sulfit und Aetzkali bestehende Entwicklerlösung:

Wasser	1000 ccm,
kristallisiertes Natriumsulfit . .	40 g,
Metol	10 „
Aetznatron	5 „

Wenn man in einem sehr hellen Lichte arbeitet, so geht die Entwicklung sehr schnell vor sich. Das umgekehrte Negativ wird dann nur kurz gewaschen, weil in diesem Falle kein Fixierbad angewendet ist und daher auch nicht beseitigt werden braucht. Dann wird getrocknet.

Ist das Negativ zu dicht, so schwächt man mit sehr verdünnter schwefelsaurer Permanganatlösung ab. Der Erfolg hängt vollständig von der ersten Entwicklung ab; diese muss bis auf den Grund der Schicht fortgesetzt werden, ohne Rücksicht auf den Schleier, weil dieser aus leicht begreiflichen Gründen in dem verkehrten Negativ verschwindet.

Ist die Gelatine nicht widerstandsfähig genug und zeigt sie die Neigung, sich abzulösen oder Blasen zu bilden, so genügt ein Alaunzusatz zu der Permanganatlösung, um dies zu verhindern; übrigens tritt bei guten Plattensorten diese Erscheinung nicht auf. Das Permanganat scheint noch anderweitige Verwendung in der Photographie finden zu können. Unsere diesbezüglichen Untersuchungen sind allerdings noch nicht abgeschlossen; indessen haben wir darauf hinweisen zu müssen geglaubt.

Eine mit Essigsäure angesäuerte Permanganatlösung wirkt selbst in ziemlich hoher Konzentration nicht als Abschwächer; behandelt man jedoch damit genügend lange eine Bromsilber-Gelatineplatte (Negativ) und beseitigt nachher die braune Färbung mit Oxalsäure, so erhält man ein Bild in heller Silberfarbe wie bei den Kollodiumnegativen.

Behandelt man ein Negativ mit stark verdünnter, essigsaurer Permanganatlösung, so entsteht eine vorwiegend an den Bildstellen sichtbare, sehr gleichmässige Gelbfärbung. Auf diese Weise können zu harte Negative harmonischer gemacht werden. Man kann auf diesem Wege mit alten fixierten Platten auch Gelbscheiben herstellen. Die essigsaure Permanganatlösung ist ein vorzüglicher Fixiernatronzerstörer, welcher, im Gegensatz zu anderen derartigen Mitteln das Bild nicht abschwächt; aber es ist dann notwendig, das Bild mit Oxalsäure zu klären.

Die schwefelsaure Permanganatlösung, wie sie als Abschwächer für die Bromsilber-Gelatinenegative dient, zerstört vollkommen das latente Bild. Die Platte ist dann jedoch, selbst nach der Behandlung mit Oxalsäure, fast ganz unempfindlich. Die Empfindlichkeit wird aber zum grossen Teile durch eine Nachbehandlung mit stark verdünntem Ammoniak wieder hergestellt. Man kann sich dieser Methode vielleicht bedienen, um alte verschleierte Platten wieder herzustellen.

XLIII. Kapitel.

Firnissen der Negative. Retusche.

Wichtigkeit des Firnissens. — Negativlack mit Schellack. — Kalt zu verwendender Firnis. — Ammoniakalische Schellacklösung. — Negativfirnis mit Sandarak. — Firnissen mit Kollodium- oder mit Celluloïdlösung. — Mattlack. — Mattoleïn zum Retuschieren und Negativ-Retusche.

Obwohl das Firnissen der Negative eine äusserst wichtige Operation ist, weil dadurch ein Beschädigen der zarten Negativschicht verhütet wird, so wird dieselbe besonders von den meisten Amateuren leider nur zu selten vorgenommen. Das Negativ leidet hauptsächlich infolge der Herstellung einer grossen Anzahl von Kopieen, aber nicht, wie allgemein an-

genommen wird, durch die Aufbewahrung. Die Negative sind, wenn sie mit Kalialaun oder besser mit Chromalaun gehärtet wurden, selbst wenn sie in feuchten Räumen aufbewahrt werden, unbegrenzt haltbar. Durch diese Behandlung werden sie jedoch nicht gegen die chemische Wirkung der Auskopierpapiere geschützt. Bei den Silbersalz-Auskopierpapieren (wie auch bei den Emulsionspapieren) sind immer, wenn auch nur in ganz geringen Mengen, lösliche Silbersalze zugegen, und diese sind es, welche in erster Linie Flecke im Negativ verursachen. Bei dem Platinpapier, bei den Eisenkopierpapieren und anderen sind es die Eisensalze, welche auf das negative Bild in nicht unbedeutendem Grade eine ätzende Wirkung ausüben. Bei den Chromatpapieren (Kohledruck- und Gummidruckpapieren) übt das Kaliumbichromat eine schädliche Wirkung auf die Negative aus.

Nur die Bromsilberpapiere mit Entwicklung üben selbst nach Herstellung einer unbegrenzten Anzahl von Bildern keinen schädlichen Einfluss auf das unlackierte Negativ aus. Zur Herstellung von Negativlack wurden unzählige Vorschriften empfohlen. Der Negativlack darf vor allem beim Kopieren in der Sonne nicht weich werden.

Der einfachste Lack besteht aus einer alkoholischen Schellacklösung. 100 g Schellack werden in 1 Liter gewöhnlichem Alkohol gelöst. Die Lösung geht in 2 bis 3 Stunden in der Kälte vor sich; man kann jedoch durch Erwärmen im Wasserbade die Lösung beschleunigen. Vielfach wird der Lösung, behufs Erzielung grösserer Elastizität, 1 bis 2 ccm Rizinusöl pro Liter zugesetzt. Schellack enthält stets in Alkohol unlösliche Teile, welche einen nicht unbedeutenden Bodensatz bilden; letzterer kann durch Filtrieren durch Papier- oder Filzfilter oder durch Dekantieren der Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen entfernt werden. Mit diesem Lack lässt sich nur in der Wärme eine regelmässige und durchsichtige Schicht erzielen. Zu diesem Zwecke wird das Negativ behutsam erwärmt und dann mit dem Lack übergossen, worauf man den Lacküberschuss an einer Ecke in die Flasche zurückfliessen lässt. Man lässt dann in vertikaler Stellung trocknen. Als Lösungsmittel kann man sich des gewöhnlichen Aethylalkohols bedienen; der im Handel befindliche und viel billigere denaturierte Spiritus ist jedoch bequemer und ist ebenso gut geeignet. Auch Methylalkohol, welcher flüchtiger ist als gewöhnlicher Alkohol, kann verwendet werden.

Das Erwärmen der Platte vor dem Lackieren ist etwas unbequem, da dieselbe, wenn man nicht mit der nötigen Vorsicht umgeht, dabei leicht springen kann. Aus diesem Grunde zieht man heute kalt aufzutragende Lacke vor. Um eine dünnflüssige Schellacklösung zu erhalten, welche auch in der Kälte eine gleichmässige und klare Schicht liefert, genügt, wie Professor Valenta angibt, etwas Ammoniakgas, welches durch Erwärmen von Ammoniaklösung erhalten wird, hindurchzuleiten. Weniger empfehlenswert, jedoch ausreichend, ist ein direkter Zusatz von Ammoniak (30 ccm pro Liter) zu dem Schellackfirnis. Dadurch wird jedoch der Lack dunkler gefärbt; die Schellacklösung ist übrigens schon an und für sich auch ohne Ammoniakzusatz braun gefärbt und gibt den Negativen eine gelbliche Färbung, welche deren Klarheit verringert.

Der gebleichte Schellack, welcher vielfach zur Herstellung von Negativlack empfohlen wird, ist unseres Erachtens nicht gut geeignet, weil er in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich ist, abgesehen davon, dass derselbe nach einiger Zeit wieder gelblich wird.

Professor Valenta gab folgende Vorschrift für einen sehr durchsichtigen und eine gleichmässige Schicht liefernden, kalt aufzutragenden farblosen Lack an:

Sandarak	100 g,
Benzin	400 ccm,
Aceton	400 „
Alkohol	200 „

Die Lösung geht kalt vor sich, die Flüssigkeit wird dann entweder filtriert oder dekantiert. Leider ist die durch diesen Lack erzeugte Schicht viel weniger widerstandsfähig, als die des Schellackfirnisses; infolgedessen ist auch die schützende Kraft eine geringere.

Ein anderer guter Lack, welcher ebenfalls kalt aufgetragen werden kann, wird mit Dammarharz dargestellt:

Benzin	90 ccm,
Alkohol	10 „
Dammarharz	8 g.

Vielfach wird das Firnissen mit zweiprozentigem Kollodium vorgezogen; man erhält mit demselben in der Tat eine, selbst bei intensiver Sonnenwärme nicht erweichende, sehr durchsichtige Schicht. Sie bietet jedoch einen weit geringeren Schutz gegen die ätzenden, im Kopierpapier enthaltenen Substanzen, als Dammar- und Sandarakfirnis.

Wir haben gefunden, dass eine farblose Celluloïdlösung in Alkohol und Aether (2 Teile Alkohol und 1 Teil Aether) viel vorteilhafter ist, weil diese eine härtere, widerstandsfähigere Schicht liefert als das Kollodium. Als Lösungsmittel ziehen wir jedoch der genannten Alkohol-Aethermischung, das Amylacetat vor, welches weniger flüchtig, dabei aber billiger ist und sowohl Schiessbaumwolle als auch Celluloïd sehr rasch auflöst.

Der unter der Bezeichnung Zaponlack im Handel bekannte Lack besteht aus einer Celluloïdlösung in Aceton und Amylacetat zu gleichen Teilen. (Zu diesem Zwecke dienen die alten unbrauchbar gewordenen, mit heissem Wasser von der Gelatine befreiten Films sehr gut.)

Einen sehr billigen Lack, den wir im allgemeinen verwenden, stellt man nach unserer eigenen Vorschrift her. Man löst zuerst im Wasserbade den Sandarak in Amylalkohol (1 Teil Sandarak, 0,1 Teil venetianischer Terpentin in 2 Teilen Amylalkohol) auf und setzt nachher ein gleiches Volumen denaturierten Spiritus zu. Die Schicht ist sehr widerstandsfähig und sehr durchsichtig. Leider hat dieser Lack den einen Nachteil, dass er langsam trocknet und unangenehm nach Amylalkohol riecht.

Für die Filmnegative, welche bekanntlich aus Celluloïd bestehen, können Lacke mit Alkohol oder Aceton und Amylacetat nicht verwendet werden, weil sie auf Celluloïd lösend wirken. Hier leistet ein aus Dammarharz, in Benzin aufgelöst, hergestellter Lack gute Dienste.

* * *

Andere, von manchen empfohlene Firnisse sind die Auflösungen von Schellack in fünfprozentiger Boraxlösung; aber solche, mit Wasser hergestellten Firnisse bieten wenig Schutz und sind daher wenig empfehlenswert. In gewissen Fällen ist es zur Modifikation der Kontraste gut, die Rückseite der Negative mit einem matt auftrocknenden Firnis zu überziehen. Ein empfehlenswerter, matt trocknender Firnis ist der mit Sandarak und Mastix. Die Vorschrift ist:

Sandarak	25 g,
Mastix (in Stückchen)	25 „
Aether sulfuricus	500 ccm.

Dazu setzt man:

Benzin	250 ccm.

Es bleibt ein beträchtlicher Rückstand, weshalb man nach einigen Tagen Ruhe die klare Flüssigkeit vorsichtig (ohne einem offenen Lichte zu nahe zu kommen!) abgiessen muss. Uebrigens ist das Benzol (aus Teer hergestellt) dem gewöhnlichen Benzin vorzuziehen. Dieser, wie alle anderen, zu demselben Zwecke hergestellten Firnisse mit matter Oberfläche (Schicht) lassen sich durch leichte Reibung entfernen, ein Uebelstand, welcher durch Zusatz einer kleinen Quantität Kollodium beseitigt werden kann.

Ein anderer, von Professor Lainer empfohlener matter Firnis wird auf folgende Weise hergestellt: Man löst in 100 ccm Aether 10 g pulverisierten Sandarak und 3 g Dammarharz und setzt zuletzt 50 ccm Benzin hinzu. Je nachdem der Firnis auf die transparenteren oder dichteren Teile des Negativs aufgetragen wird, können die Kontraste vermindert oder erhöht werden. Ein gleichmässiges Auftragen desselben bewirkt eine leichte allgemeine Verminderung der Kontraste.

* * *

Zum Schlusse erwähnen wir noch die Mattoleïn oder Mattolin genannten Retuschierlacke. Der Retuschierlack hat den Zweck, das Negativ für die Bleistiftretusche geeigneter zu machen, da diese auf dem unlackierten Gelatinenegativ schwer auszuführen und weniger dauerhaft wäre. Einer der einfachsten Retuschierlacke besteht aus einer Lösung von Kolophonium in Terpentinöl nach folgender Vorschrift:

Kolophonium	30 g,
Terpentinöl	100 ccm.

Man löst im Wasserbade und dekantiert nach dem Absetzen. Auch eine Lösung von Dammarharz (20 g) in Terpentinöl (100 ccm) dient zu diesem Zwecke. Die Retusche wird auf dem unlackierten, aber vorher mit einem der genannten Retuschiermittel überzogenen Negative vorgenommen. Erst nach dem Retuschieren wird gefirnisst. Die Retusche ist eine Operation, die nur durch die Praxis zu erlernen ist; deren Erläuterung gehört mithin nicht hierher. Die Löcher im Negativ werden mit Karmin, welcher mit etwas Gummilösung gemischt ist, auf demselben zugedeckt; durch das Firnissen erhält die Färbe den genügenden Schutz.

* * *

Der Negativlack kann mit dem betreffenden Lösungsmittel, welches zur Auflösung der Harze benutzt wurde, entfernt werden, also die Alkohollacke mit Alkohol, das Kollodium und das Celluloïd mit der Mischung von Alkohol und Aether oder mit Amylacetat. Schellackfirnis wird jedoch am leichtesten durch Alkohol, welchem 20 Prozent Aetzkali zugesetzt wurde, entfernt.

XLIV. Kapitel.

Orthochromatische Photographie. Theorie.

Wirkung der verschiedenen Farben auf die Platten und auf das Auge. — Anwendung farbiger Medien zur Verminderung der Wirkung der aktinisch stärksten Strahlen. — Vogelsches Prinzip. — Bedingungen, denen die Farben genügen müssen, welche zur Präparation farbenempfindlicher Platten benutzt werden. — Wahrscheinlichkeit der Entstehung eines Lackes. — Absorptionsspektrum der Farben. — Wichtigkeit des Gebrauches farbiger Medien in der orthochromatischen Photographie. — Rationelle Einteilung und Benennung der orthochromatischen Platten. — Die Menge des optischen Sensibilisators muss eine sehr geringe sein. — Wirkung der sauren Radikale und der Halogene, welche in den Farbstoffen vorhanden sind. — Verwendung von Ammoniak und Silbernitrat bei der Herstellung der Farbbäder.

Wie wir bereits vorher erwähnt haben, ist die Empfindlichkeit der mit Silbersalzen hergestellten, lichtempfindlichen Präparate für die gelben und grünen Strahlen des Spektrums eine sehr geringe und für die roten Strahlen fast gar nicht vorhanden. Diese relative Unempfindlichkeit der Bromsilbergelatine für die roten, gelben und grünen Strahlen, obgleich einerseits wohl sehr günstig, weil sie die Herstellung der empfindlichen Präparate und der Platten gestattet, gibt anderseits in der Praxis nicht selten zu Unannehmlichkeiten Anlass, welche sich namentlich bemerkbar machen beim Photographieren von Objekten, in denen aktinischere und weniger aktinische Farben zusammen vereinigt sind.

Dem Auge erscheint Blau und Violett dunkler als Rot, Grün und besonders Gelb und Orange. Eine photographische

Aufnahme einer Tafel oder irgend eines, die sechs oben genannten Farben enthaltenden Gegenstandes, würde nur dann richtig werden, wenn das Helldunkel der Reproduktion dieselbe Wirkung hätte, wie die verschiedenen Farben auf das Auge wirken. Mit anderen Worten, das Gelb muss in der Aufnahme am hellsten, das Violett am dunkelsten erscheinen. In der Praxis ist jedoch, aus einem leicht erklärlichen Grunde, so ziemlich das Gegenteil der Fall. Die aktinischere violette Farbe übt auf die lichtempfindliche Substanz eine sehr beträchtliche Wirkung aus; sie wirkt nämlich wie Weiss. Die sehr wenig aktinische gelbe Farbe übt dagegen in der kurzen Aufnahmezeit eine sehr geringe Wirkung aus; sie verhält sich somit ähnlich wie Schwarz. Im Negativ werden daher die dem violetten Teile des Gegenstandes entsprechenden Stellen sehr gedeckt, die den gelben Teilen entsprechenden Stellen dagegen fast durchsichtig erscheinen; infolgedessen werden im Positiv erstere weiss, letztere dunkel werden.

Auch das Grün hat eine geringe Wirkung, das Rot wirkt noch viel weniger als Gelb, so dass auch die, den grünen und roten Teilen des Objektes entsprechenden Teile im Negativ durchsichtig und daher im Positiv dunkel erscheinen. Da jedoch ein Sattgrün oder -Rot an und für sich gegenüber Gelb, Orange und Grüngelb dem Auge ziemlich dunkel erscheinen, so macht sich der Uebelstand bei den positiven Drucken nicht so deutlich, als bei Gelb und Orange bemerkbar. Aus diesem Grunde erscheint in der Praxis eine Erhöhung der Plattenempfindlichkeit für Gelb, Orange und Grüngelb in den meisten Fällen sehr wünschenswert.

Vor der Anwendung des Prinzipes des Orthochromatismus konnte man sich in keiner anderen Weise helfen, als durch Anwendung farbiger, transparenter Medien (gelber und roter), um die im Objekte vereinigten aktinischen und weniger aktinischen Farbenwerte in der Reproduktion gleichmässig zur Geltung zu bringen. Schaltet man zwischen den aufzunehmenden Gegenstand und die Platte ein farbiges, transparentes Medium (Lichtfilter), so beschränkt sich die Wirkung nur auf diejenigen Farben, welche durch das Filter filtriert werden; auf diese Weise gelingt es, gewissen Teilen des Gegenstandes die richtige Exposition zu geben, ohne die anderen zu lange zu exponieren. Das Lichtfilter wird nach Massgabe der Farbe des Objektes verschieden gewählt; will man einen Gegenstand aufnehmen, in welchem Rot und Gelb zusammen sind, so

muss man nacheinander zwei Filter gebrauchen. In den meisten Fällen ist es erforderlich, vor oder nach den Filteraufnahmen, auch ohne Filter kurz zu exponieren, damit die aktinischen Farben zum Ausdruck gelangen. Man wird jedoch leicht begreifen, dass die Verwendung von farbigen Lichtfiltern bei gewöhnlichen Bromsilber-Gelatineplatten (geschweige denn bei Kollodiumplatten), welche eine geringe Gelbempfindlichkeit und fast gar keine Rotempfindlichkeit besitzen, eine bedeutende Verlängerung der Aufnahmezeit und mithin in den meisten Fällen sehr bedeutende Schwierigkeiten mit sich bringt.

Dem unrichtigen Verhältnisse zwischen der Wirkung der Farben auf die Platte und dem Auge und dessen schädlicher Wirkung half die klassische Entdeckung Vogels 1873 ab. Dieselbe beruht auf folgendem Prinzip: Setzt man zu der empfindlichen Substanz einen Farbstoff, so erhöht man dadurch die Empfindlichkeit der lichtempfindlichen Substanz für die von den betreffenden Farbstoffen absorbierten Strahlen. Auf diesem Wege ist es somit möglich, eine Empfindlichkeitsvermehrung für die weniger aktinischen Strahlen des Spektrums sowohl bei dem Bromsilber-Gelatine- als auch bei dem nassen Kollodiumverfahren zu erhalten.

Zu diesem Zwecke eignen sich jedoch nicht alle Farbstoffe. Es genügt nicht, dass der verwendete Farbstoff diejenigen Strahlen ganz oder fast ganz absorbiert, für welche die Empfindlichkeit der Platte erhöht werden soll; auch genügt es nicht, dass derselbe löslich und damit geeignet sei, sich mit der empfindlichen Substanz innig zu vermengen; es scheint vielmehr, dass dieser Farbstoff ausserdem noch eine gewisse Verwandtschaft mit dem Silbersalz besitzen muss, mit dessen Teilchen er sich innig zu vereinen hat. Man behauptet sogar, dass der als optischer Sensibilisator (so nennt man jede Substanz, welche, der empfindlichen Substanz zugesetzt, deren Empfindlichkeit für gewisse Farben erhöhen soll) verwendete Farbstoff mit dem Silbersalz eine chemische Verbindung geben muss. Es wird z. B. von den meisten angenommen, dass das Eosin und Erythrosin, welche ausgezeichnete Gelb- und Grünsensibilisatoren sind, in jedem Falle Eosin-, resp. Erythrosinsilber geben. Wir vertreten vielmehr die Ansicht, dass der Farbstoff, welcher als Sensibilisator wirken soll, das Silberkorn innigst umhüllen muss, wie auch seiner Zeit Professor Eder festgestellt hat. Die Theorie der Entstehung einer Verbindung scheint nicht sehr wahrscheinlich, da das Bromsilber bekannt-

lich nicht leicht zersetzbar ist; aber man kann mit Abney annehmen, dass sich eine Art Lack bilde.

Es ist klar, dass, wenn der Farbstoff nur auf der Gelatine fixiert wäre, derselbe nicht so sehr als Sensibilisator, wie als Lichtfilter wirken würde, so dass die Wirkung der von diesem Farbstoffe absorbierten Farben eher vermindert als erhöht werden würde. Werden dagegen die Bromsilberkörnchen innig gefärbt, so kann man sich die photochemische Wirkung des Farbstoffes auf die absorbierten Strahlen wohl vorstellen. Wie wichtig es ist, dass der Farbstoff nicht an die Gelatine, sondern an das Bromsilber gebunden werde, lässt sich auch daraus ersehen, dass die orthochromatisierende Wirkung vieler, als Sensibilisatoren wirkender Farbstoffe durch ein kurzes Waschen, welches dazu dient, die Gelatine teilweise von der Farbe zu befreien, erhöht wird; denn bei ihrem Zurückbleiben in der Gelatine würden diese Farbstoffe eher schädlich, als nützlich wirken.

Wie dem nun auch sein mag, ist es eine Tatsache, dass unter den vielen Pflanzen- und Teerfarbstoffen sich nur wenige befinden, die als Sensibilisatoren wirken. Diese Wirkung variiert ausserdem von einer Farbe zur anderen derart, dass man wohl annehmen muss, dass nicht allein die Fähigkeit, die weniger aktinischen Spektrumstrahlen zu absorbieren, aus einem Farbstoff einen geeigneten optischen Sensibilisator machen kann. Es ist ferner noch zu berücksichtigen, dass die Farbstoffe auch für andere, als die von ihnen absorbierten Farben als Sensibilisatoren wirken. Es müssen also andere Umstände, welche sich unserer Beobachtung entziehen, hier mitwirken. Nach Abneys Ansicht sollen die guten optischen Sensibilisatoren an der geringen Haltbarkeit ihrer Farbe zu erkennen sein; dieser Charakteristik kann man indessen keinen grossen Wert beilegen; denn dies ist nicht allein nicht immer der Fall, sondern man kann sich auch nicht denken, wie die geringe Haltbarkeit der Farbe, d. h. ihre Empfindlichkeit gegen das Licht, einen Einfluss auf die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers haben könnte, weil, wenn man auch zugibt, dass durch Lichteinwirkung aus einem Farbstoffe Körper entstehen, welche irgendwelchen Einfluss auf das Bromsilber ausüben könnten, es doch mit Rücksicht auf die äusserst geringe Lichtempfindlichkeit sämtlicher Farbstoffe kaum möglich ist, dass in der kurzen Aufnahmezeit auch nur die geringste Veränderung des Farbstoffes vor sich gehen kann.

Was ferner den Umstand betrifft, dass manche gute optische Sensibilisatoren auch gute chemische Sensibilisatoren seien, so erklärt dieses gar nichts und kann nicht im geringsten bei der Wahl des Farbstoffes als Leitfaden dienen. Die direkten chemischen Wirkungen des Lichtes auf die chemischen Sensibilisatoren sind wohl leicht zu begreifen, nicht so aber die latente Wirkung des Lichtes auf die Silberhaloïdsalze. Es können daher nur direkte Versuche zu der Entdeckung solcher Farbstoffe führen, deren Absorptionsspektrum den Strahlen entspricht, durch welche man die photographische Wirkung erhöhen will.

Unseres Erachtens ist es auf jeden Fall notwendig, dass man viel mehr auf die chemische Zusammensetzung der Farbstoffe achtet, als es im allgemeinen geschieht, weil gewisse Farbstoffe anorganische Radikale (schwefelsaure Radikale) oder Halogene (Chlor, Brom und Jod) so gebunden enthalten, dass man daran zweifeln muss, dass sie eine Wirkung ausüben könnten, welche derjenigen ähnlich ist, wie sie die, dem anorganischen Radikale entsprechende Säure oder die freien Halogene ausüben. Eine derartige Wirkung könnte eine Verminderung der allgemeinen Empfindlichkeit der Platte mit sich bringen und es wäre in diesem Falle empfehlenswerter, Natrium- oder Kaliumverbindungen derselben Farbe (wenn deren Herstellung möglich ist) zu verwenden, vorausgesetzt natürlich, dass das Absorptionsspektrum durch Einführung eines oder mehrerer Natrium- oder Kaliumatome im Molekül des Farbstoffes keine zu bedeutenden Abweichungen erleidet. Ist solches nicht möglich, so empfiehlt es sich, derartige Farbstoffe in Lösungen mit einer Spur von Ammoniak zu verwenden.

Wie wir erwähnt haben, kann nur das Absorptionsspektrum bei der Wahl eines Farbstoffes massgebend sein; es handelt sich nämlich um folgendes: Leitet man weisses Licht durch einen Farbstoff, so ergibt sich bei der spektroskopischen Analyse des filtrierten Lichtes ein Spektrum, welches das Absorptionsspektrum des betreffenden Farbstoffes vorstellt. An Stelle gewisser farbiger Bänder in dem Spektrum des weissen Lichtes treten bei dem Absorptionsspektrum schwarze Linien auf; die fehlenden farbigen Streifen (Bänder) entsprechen den von dem Farbstoffe absorbierten Strahlen. Wir bemerken hierbei, dass die Mineralfarben im Absorptionsspektrum breite, die Pflanzenfarbstoffe und besonders die Anilinfarben schmale schwarze Streifen zeigen; diese Er-

scheinung hängt mit dem Umstande zusammen, dass die Mineralfarben grosse Lichtmengen absorbieren, während die Anilinfarben kleine Mengen absorbieren und grosse Mengen reflektieren; diesem Umstande verdanken letztere ihre Lebhaftigkeit.

Wenn auch durch einen Zusatz gewisser Farbstoffe, wie erwähnt, die Empfindlichkeit der Negativplatte für die weniger aktinischen Strahlen erhöht werden kann, so ist es dagegen bei der heutigen Sachlage unmöglich, zu vermeiden, dass die aktinischen Strahlen doch stets noch eine vorwiegende Wirkung ausüben, so dass die orthochromatischen Platten immer noch für die blauen und violetten Strahlen viel empfindlicher sind, als für die gelben, grünen und roten Strahlen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit der Anwendung der im folgenden zur Besprechung gelangenden farbigen Lichtfilter, welche den Zweck haben, das von dem farbigen Objekte ausgehende Licht derart zu filtrieren, dass die photographisch weniger wirksamen Strahlen länger wirken können, wodurch allein eine annähernd richtige Wiedergabe der Farbenwerte im Negativ möglich ist.

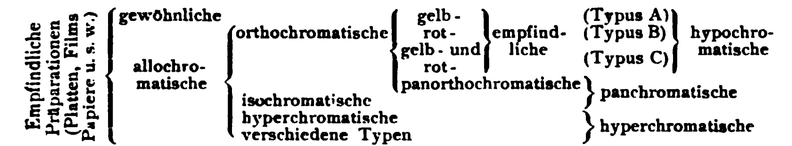
Sollte es auch möglich werden, eine vollkommen orthochromatische und isochromatische Platte herzustellen, so würden doch grosse Schwierigkeiten bei der Herstellung und bei der Behandlung solcher Platten entstehen, denn man wüsste dann nicht, bei welchem Lichte man dieselben zu behandeln hätte (im Dunkelzimmer). An dieser Stelle muss auf den in der Praxis selten gemachten Unterschied zwischen orthochromatischen und isochromatischen Platten aufmerksam gemacht werden; auch ist es erforderlich, anzugeben, in welchem Falle orthochromatische und in welchem Falle isochromatische Platten zur Verwendung gelangen müssen. Dieser Punkt wurde zuerst von Professor Bonacini in seiner interessanten Arbeit über Isochromatismus bei der interferenziellen Farbenphotographie aufgeklärt. Orthochromatische oder richtiger panorthochromatische Platten (wenn solche existieren würden) sind solche, welche die Farben in dem für das Auge richtigen Helligkeitswerte im Helldunkel wiedergeben, so dass sie für die hellste Farbe (Gelb) am empfindlichsten, für die dunkelste Farbe (Violett) am wenigsten empfindlich sind. Isochromatisch müsste man dagegen solche Platten nennen, deren Empfindlichkeit für sämtliche Farben eine gleiche ist; bei diesen Platten müsste daher die Dichtigkeit des erhaltenen Silberniederschlages nicht

dem Helligkeitswerte der Farben, wie solche dem Auge erscheinen, sondern der Menge der, von dem Gegenstande ausgehenden Lichtstrahlen (von welcher Art sie auch sein mögen) proportional sein.

In der Praxis kann man weder eine vollkommen orthochromatische, noch eine vollkommen isochromatische Platte erhalten. Wie es jedoch möglich ist, mit gewissen optischen Sensibilisatoren die Gelb- und Rotempfindlichkeit der Platte zu erhöhen, so kann auch mit anderen Sensibilisatoren (oder Mischungen) mit ausgedehnterem Absorptionsspektrum gleichzeitig und in gleichem Masse die Empfindlichkeit für sämtliche weniger aktinische Strahlen des Spektrums erhöht werden und man kann Platten erhalten, welche in einem gewissen Grade isochromatisch sind. Für das Lippmannsche Farbenphotographie-Verfahren sind, wie Professor Bonacini nachgewiesen hat, diese die geeignetsten Platten.

Noch richtiger erscheint folgende, von Professor Bonacini (in „Bollettino della Società Fotografica Italiana" 1899) vorgeschlagene und von uns auf dem Photographischen Kongresse von 1899 in Florenz vertretene Einteilung. Professor Bonacini teilt die Platten zunächst in „gewöhnliche" und „allochromatische" ein, in welch letztere Kategorie sämtliche Platten einbegriffen sind, deren Farbenempfindlichkeit irgendwie von der der gewöhnlichen Platten abweicht. Die allochromatischen Platten teilt man dann in orthochromatische, d. h. solche, welche eine oder mehrere Farben mit dem für das Auge richtigen Werte wiedergeben; isochromatische, deren Farbenempfindlichkeit für sämtliche Farben fast die gleiche ist. Die orthochromatischen Platten sind wieder in drei Typen, A, B und C, eingeteilt, je nachdem sie gelb-, rot- oder gelb- und rotempfindlich sind. Professor Bonacini bezeichnet dann als panorthochromatisch die Platten, welche sämtliche Farben in der für das Auge richtigen Wirkung wiedergeben. Die orthochromatischen Platten A, B und C können nach Professor Bonacinis Vorschlag, da sie alle nur teilweise chromatisch sind, mit der Bezeichnung „hypochromatisch" in eine Kategorie eingereiht werden. Die panorthochromatischen und isochromatischen Platten, deren Farbenempfindlichkeit sich, wenn auch mit verschiedenem graphischen Resultate, auf sämtliche Farben erstreckt, können in die Kategorie der panchromatischen Platten zusammengefasst werden. Hyperchromatisch nennt man die Platten, welche

für die unsichtbaren Strahlen des Spektrums, d. h. ultrarot- und ultraviolettempfindlich gemacht sind. In folgender Aufstellung wird die Gruppierung der Platten veranschaulicht:



Ein wichtiger Umstand, auf den aufmerksam gemacht werden muss, ist, dass die Empfindlichkeit für eine bestimmte Farbe durch Verwendung grösserer Mengen des optischen Sensibilisators nicht erhöht werden kann. Die als optischer Sensibilisator verwendete Menge von färbender Substanz muss stets sehr klein sein, für manche Farben geradezu unendlich klein; geht man über diese Grenzen hinaus, so wird im allgemeinen dadurch die Gesamtempfindlichkeit der Platte mehr oder weniger verringert. Mit gewissen Farben, in relativ grosser Menge angewendet, kann die Empfindlichkeit sogar eine sehr geringe werden. Nach unserer Ansicht geschieht dies wahrscheinlich infolge der Wirkung der Halogene und der in gewissen Farben enthaltenen anorganischen Radikale.

In gewissen Fällen kann die sensibilisierende Wirkung des Farbstoffes durch Silbernitrat- oder Ammoniakzusatz erleichtert werden. Das Ammoniak wirkt dabei wahrscheinlich auf die erwähnten sauren Radikale oder auf die Halogene neutralisierend. Es arbeitet somit der Verminderung der allgemeinen Empfindlichkeit der Platte entgegen. Das Silbernitrat bildet indessen, wie man annimmt, mit dem Farbstoffe eine Verbindung. Auf jeden Fall wird durch Silbernitrat auch die allgemeine Empfindlichkeit der Platten erhöht. Es ist jedoch hierbei zu beachten, dass durch Silbernitrat die Haltbarkeit der Platten stark beeinträchtigt wird, so dass dasselbe nur in dem orthochromatischen Badeprozess in gewissen Fällen Verwendung finden kann. Auch Ammoniak kann auf die Haltbarkeit einen ungünstigen Einfluss ausüben.

In letzter Zeit wurden vielfach, und besonders von Mercier, andere Substanzen empfohlen, welche zwar nicht den Zweck haben, die Empfindlichkeit der Platten zu erhöhen, sondern den, die Kraft der Bilder und die Fähigkeit der empfindlichen Schicht, ohne Nachteil relativ stark überexponiert werden zu können. Diese Substanzen gehören vor allem der, in der

Chemie als Alkaloïde bezeichneten Gruppe an; unter diesen ist Codeïn, Morphin u. s. w. am wirksamsten.

Diese Substanzen, welche, wenn es sich um Emulsionen zum direkten Kopieren handelte, infolge ihrer Neigung, die Halogene (Chlor, Brom und Jod) zu absorbieren, als chemische Sensibilisatoren angesehen werden könnten, wirken nicht selten bei orthochromatischen Platten auf deren Farbenempfindlichkeit günstig. Hauptsächlich scheint das Codeïn eine günstige Wirkung auszuüben, so dass in letzter Zeit vielfach Vorschriften zur Herstellung orthochromatischer Platten empfohlen wurden, in welchen auch Codeïn enthalten ist.

Eine andere wichtige Tatsache besteht darin, dass die sensibilisierende Wirkung gewisser Farbstoffe je nach der längeren oder kürzeren Expositionszeit der Platten sich verändert. Gewisse Farbstoffe z. B., welche bei kurzer Expositionszeit nur für Gelb empfindlich machen, erhöhen bei genügend langer Expositionszeit die Empfindlichkeit auch für Orange und Rot sehr bedeutend.

XLV. Kapitel.

Die orthochromatische Photographie. Optische Sensibilisatoren und deren Verwendung. Die Lichtfilter.

Sensibilisatoren für Gelb und Grün. — Gelbliche und bläuliche Eosine. — Zusammensetzung der Eosine. — Eigenschaften der benutzten Eosinarten. — Erythrosin. — Sensibilisatoren für Gelb und Orange. — Cyanin. — Sensibilisatoren für Rot. — Chlorophyll. — Allgemeine Sensibilisatoren. — Neue, vom Cyanin abstammende Sensibilisatoren. — Verschiedene, sensibilisierend wirkende Farbstoffe. — Ausführung der Färbung. — Färbung des nassen Kollodiums, der Kollodium- und der Bromsilbergelatine-Emulsion. — Färbung der Platten in Bädern mit verschiedenen Sensibilisatoren. — Bäder zur Rot- und Orangesensibilisierung. — Wichtigkeit der Lichtfilter oder der farbigen transparenten Medien. — Verhältnis, welches zwischen orthochromatischen Platten und Lichtfiltern vorhanden sein muss. — Komplementäre Lichtfilter. — Lichtfilter, aus gefärbten Lösungen bestehend und feste (transparente Medien). — Gebrauchsmodus der Lichtfilter.

Bevor wir zu dem praktischen Herstellungsverfahren der orthochromatischen Platten übergehen, ist es sehr notwendig, einiges über die hauptsächlichsten, als Sensibilisatoren verwendeten Stoffe mitzuteilen.

Gelb- und Grünsensibilisatoren. Die Sensibilisatoren für Gelb und Grüngelb sind in der Praxis von grösserer Wichtigkeit, da es hauptsächlich auf die Erhöhung der Plattenempfindlichkeit für diese Farben in den meisten Fällen ankommt. Alle Gelb- und Grünsensibilisatoren gehören zu den mehr oder weniger roten Farbstoffen. Die der Eosingruppe angehörenden Teerfarbstoffe sind die wichtigsten Sensibilisatoren dieser Kategorie. Unter dem Namen Eosin fasst man jedoch eine grosse Zahl von Farbstoffen von verschiedener Nuance und verschiedenem Verhalten zusammen, deren Absorptionsspektrum sehr verschieden voneinander ist. Es gibt rote Eosine mit einem Stich ins Bläuliche. Diese verdienen im allgemeinen den Vorzug, weil sie auf die Erhöhung der Gelbempfindlichkeit günstig wirken, während die Wirkung der blauen und violetten Strahlen verringert wird. Die gelblichen Eosine sind meistenteils Bromderivate des Fluoresceïns, d. h. Natrium- und Kaliumverbindungen des Mono-, Di- und Tetrabromfluoresceïns. Die bläulichen Eosine sind dagegen Tetra- und Dijodverbindungen des Natriums und Kaliums. Die nachstehende Fig. 2 veranschaulicht ein Sonnenspektrum mit den hauptsächlichsten charakteristischen schwarzen Linien.

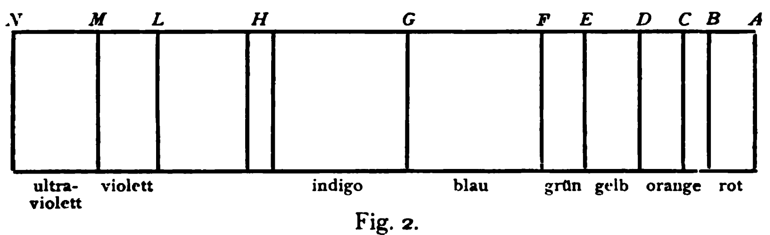


Fig. 2.

Die gelblichen Eosine, gemischt mit Bromsilbergelatine, erhöhen die Wirkung zwischen *E* und *D* (in der Mitte), während zwischen *E* und *F*, d. h. in Grünblau, keine Veränderung zu bemerken ist. Dies ist bei kurzer Exposition der Fall; bei längerer Exposition hat man dagegen im gelben und grünen Teile die grösste, zwischen *E* und *F* die geringste Wirkung.

Bei den bläulichen Eosinen, von denen das Erythrosin, auch Eosin *B* genannt (Natrium- oder Kaliumderivat des Dijodo- oder Tetrajodofluoresceïns), und das Bengalrot (Kaliumderivat des Tetrajododichloro- oder Tetrajodotetrachlorofluoresceïns) die wichtigsten sind, erstreckt sich die Vergrösserung der

Empfindlichkeit bis über D, d. h. im gelben Teile, und auch zwischen F und E ist die Wirkung eine grössere. Diese beiden Farbstoffe, d. h. Erythrosin und Bengalrot, sind ohne Zweifel die besten Gelb- und Gelbgrünsensibilisatoren. Es gibt noch andere bläuliche Eosine, welche auf die Empfindlichkeit für Grün und Gelb sensibilisierend wirken; diese sind: Das Methyleosin, das Aethyleosin, das Floxin, das Cyaneosin, das Aureosin, das Safrosin u. s. w. Die Wirkung derselben ist jedoch in jedem Falle geringer, als die des Erythrosin und des Bengalrot. Von diesen beiden Eosinen wird allgemein das Erythrosin vorgezogen.

Interessant sind die folgenden Untersuchungen Rochs an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien über die Sensibilisierungswirkung der Farbstoffe aus der Eosingruppe. Bei diesen Untersuchungen wurden die Platten zunächst mit einem zweiprozentigen Ammoniakvorbade behandelt und dann in das Farbbad getaucht. Die Proben betrafen Aufnahmen ein und desselben Sonnenspektrums, wobei man für alle Sensibilisatoren in den Teilen ihrer stärksten Wirkung eine gleiche Dichtigkeit des Silberniederschlages zu erhalten suchte. Roch fand auf diese Weise folgende Vergleichszahlen, indem er die Sensibilisationskraft des Erythrosins (als der grössten) = 100 setzte:

Erythrosin . . .	100,	Cyaneosin	25,
Bengalrot	50,	Chinolinrot . . .	25,
Naphtolfluoresceïn .	50,	Chrysanilin . . .	12,
Methyleosin . . .	50,	Fluoresceïn . . .	5.
Eosin	25,		

Es ist dabei zu bemerken, dass nicht alle im Handel vorkommenden Erythrosinarten sich gleich gut eignen; je nach der Fabrikation derselben können die Resultate sehr verschieden sein. Diese Verschiedenheit der Wirkung hängt nicht allein von der verschiedenen Reinheit, sondern auch von der verschiedenen Zusammensetzung der diversen Erzeugnisse ab. Manche Fabriken nennen das Ammoniumderivat anstatt des Kaliumderivates Erythrosin. Bei dieser Verschiedenheit des Verhaltens ergibt sich somit die Notwendigkeit, die Erythrosine verschiedener Fabrikation vor dem Gebrauche praktisch auf ihre Wirkung zu prüfen. Das über Erythrosin Gesagte kann auf die meisten, als Sensibilisatoren verwendeten Teerderivate ausgedehnt werden. Sämtliche Eosine sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Setzt man der wässerigen Eosinlösung

Silbernitratlösung zu, so bildet sich ein aus Eosinsilber bestehender, in Ammoniak löslicher, roter Niederschlag. Das Eosinsilber wirkt in den Bromsilberemulsionen stärker sensibilisierend als das reine Eosin.

Obernetter schlug im Jahre 1866 vor, zur Orthochromatisierung das durch Fällen des Silbernitrates mit Erythrosin gewonnene Erythrosinsilber zu verwenden. Der Effekt ist allerdings sehr bedeutend, weil selbst die allgemeine Empfindlichkeit eher erhöht als vermindert wird; wir beobachteten jedoch, dass die mit Eosinsilber oder Erythrosinsilber hergestellten Platten viel weniger haltbar sind, so dass sie nach wenigen Monaten unbrauchbar werden. Ausser den Eosinen gibt es noch andere rote Farbstoffe, die als Gelb- und Grünsensibilisatoren Verwendung finden können, so z. B. das Corallin, das Anilinrot, das Naphtilinrot, das Chinolinrot, das Rhodamin, das Safranin, das Ponceau, das Chrysoïdin u. s. w.

Dr. König entdeckte in letzter Zeit einen Farbstoff, welcher aus *p*-Toluchinaldinchinolin-methylcyanin besteht und von Meister Lucius & Brüning unter dem Namen Pinaverdol in den Handel gebracht wurde und einen ausgezeichneten Grün-, Gelb- und Orangesensibilisator bildet, welcher hauptsächlich für Kollodiumemulsion sehr geeignet ist. Die von der Firma Guilleminot, Boespflug & Co. in Paris 1904 eingeführten orthochromatischen Platten, deren Gelb- und Grünempfindlichkeit verhältnismässig erhöht ist, sind nach Angabe der herstellenden Firma mit einem, nach einem geheimen Verfahren vorher gereinigten Farbstoffe aus der Gruppe der Rhodamine (dem mit Meta-Amidophenol und dessen Abkömmlingen hergestellten Phtaleïn) sensibilisiert. Wir haben einige Rhodamine versucht, haben aber stets bedeutenden Schleier erhalten.

Orange- und Rotsensibilisatoren. Dies sind blaue und violette Farbstoffe. Das Cyanin war bis vor wenigen Jahren als Orange- und teilweise als Rotsensibilisator fast ausschliesslich in Gebrauch. Es ist ein Chinoleïnderivat und hat einen blauen Ton; es kommen verschiedene Abarten vor, nämlich das Chlorcyanin, das Jodcyanin, das Nitrocyanin, das Sulfatocyanin. Alle haben ein gleiches Verhalten. Das Jodcyanin ist das bekannteste.

Das Cyanin beeinflusst nicht unbedeutend die Allgemeinempfindlichkeit der Platte; Eder nimmt an, dass dieselbe um ein Fünftel bis ein Zehntel reduziert wird. Dies liegt in erster Linie an der schwächeren Wirkung der blauen und violetten

Strahlen. Die Orange-Empfindlichkeit erhöht sich dagegen um mehr als das Hundertfache. Die Maximalwirkung liegt zwischen *D* und *C*. Die Wirkung des Cyanins auf die Allgemeinempfindlichkeit wird bei Verwendung schwach ammoniakalischer Lösungen geringer. Das Cyanin verändert sich leicht am Lichte, indem seine Lösung schnell durch das Licht entfärbt wird.

Das Cyanin hat den Nachteil, dass es in kaltem Wasser unlöslich ist. In warmem Wasser löst es sich wohl, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder aus. Es löst sich in Alkohol und teilweise auch in einer Mischung von Alkohol und Wasser. Als Sensibilisator hat es den grossen Nachteil, immer mehr oder weniger Schleier zu geben, auch wenn man das Trocknen der Platten beschleunigt und man dieselben vor irgend welchem Lichte, welches schaden könnte, schützt.

Andere Farbstoffe, welche als Rot- und Orangesensibilisatoren Verwendung finden können, sind: Das Naphtolblau (welches die Empfindlichkeit noch für einen beträchtlich grösseren Teil des Spektrums erhöht), das Alizarinblau und das Anthracenblau (welche besonders für Rot, aber nicht für Gelb sensibilisieren), ferner die diversen Arten Azoblau und die Induline (welche von Gelb bis Rot sensibilisieren). Das Methylviolett und im allgemeinen sämtliche violette Farben, welche eine Wirkung zeigen, sensibilisieren für Gelb und Orange, jedoch wenig oder gar nicht für Rot.

Sensibilisatoren für Rot. Hierzu werden grüne Farbstoffe benutzt. Wir erwähnen unter anderen das Aldehydgrün, das Malachitgrün, das Echtgrün, das Neugrün und das Jodgrün. Alle diese Farbstoffe zeigen die Maximalwirkung in der Nähe der Linie *C*, d. h. im Orangeteile, aber die Wirkung erstreckt sich noch ziemlich gut bis in den roten Teil. Das Alizarinblau in Form von Bisulfit sensibilisiert für die roten Strahlen *B* und *C*. Durch Zusatz einiger Tropfen Silbernitrat ist die Wirkung eine noch ausgedehntere.

Das Chlorophyll, d. h. der grüne Farbstoff der Pflanzen, hat eine bedeutend sensibilisierende Wirkung für Orange, Rot und bis zum äussersten Rot. Da seine Haltbarkeit eine geringe ist, so darf man sich auf das im Handel vorkommende Produkt nicht verlassen. Man erhält es auf ziemlich leichte Weise, indem man tiefgrüne Pflanzenblätter, z. B. Efeublätter, mit Alkohol behandelt. Es empfiehlt sich, den Farbstoff während des Sommers zu extrahieren, wenn die Blätter tiefer grün

gefärbt sind. Vor der Extraktion der Blätter mit Alkohol ist es gut, eine Behandlung derselben mit einprozentiger warmer Aetzkali- und Aetznatronlösung vorzunehmen, um gewisse organische Verbindungen zu beseitigen.

Professor Valenta machte in neuerer Zeit auf die energisch rot sensibilisierende Wirkung des von der Badischen Anilin- und Sodafabrik hergestellten Aethylvioletts aufmerksam. Freiherr von Hübl, der dies bestätigt, betrachtet den genannten Farbstoff als einen idealen Rotsensibilisator für Bromsilber-Kollodiumemulsion. Später konstatierte Valenta, dass dieser Farbstoff auch für die Bromsilber-Gelatineplatten eine gute sensibilisierende Wirkung für Rot besitze; die Lösung muss jedoch eine äusserst verdünnte sein (1:250000). Weiter unten geben wir die Vorschriften für Aethylviolett-Sensibilisierungsbäder.

Allgemeine Sensibilisatoren. Eine gleichmässige Erhöhung der Empfindlichkeit der lichtempfindlichen Präparationen für sämtliche weniger aktinische Strahlen des Spektrums kann praktisch nicht erreicht werden. Mit gewissen Teerfarbstoffen und mit gewissen Mischungen sind jedoch auf diesem Wege gewisse Resultate erzielt worden. Von den Mischungen sind leider sehr wenige brauchbar, da die gleichzeitige Wirkung zweier Farbstoffe eine gegenseitige Abschwächung ihres Sensibilisierungsvermögens mit sich bringen kann. Gut ist die von Vogel mit dem Namen Azalin bezeichnete Mischung von Chinolinrot und Cyanin, welche für Gelb und Rot sensibilisiert. Das Nigrosin und andere, vom Indulin abstammende Farbstoffe bewirken nur eine allgemeine Erhöhung der Empfindlichkeit für die weniger aktinischen Strahlen.

Als 1902 Farbstoffe eingeführt wurden, welche eine vorher nie erreichte Erhöhung der Allgemeinempfindlichkeit für die weniger aktinischen Strahlen ermöglichten, gelang es, mit ein und derselben Platte die drei Teilnegative für die Dreifarbenphotographie herzustellen. Alle diese neuen Sensibilisatoren stammen vom Cyanin ab. Sie werden aus den Chinaldinen und Chinolinen hergestellt, indem man in dem Kern ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Gruppen CH_3, OCH_3, OC_2H_5, Chlor oder Brom in der Meta- oder Parastellung substituiert.

Der erste, dieser Kategorie angehörende Sensibilisator ist das Aethylrot, dessen bedeutende sensibilisierende Wirkung für Rot von Professor Miethe und Dr. Traube entdeckt

wurde. Das Aethylrot stellt prächtige, grün schimmernde Kristalle vor, ist in Wasser leicht löslich und gibt eine rotviolette Flüssigkeit. Das Aethylrot ist ein Chinaldincyanin (Chinaldin-chinolin-methyl-äthylcyanin), welches durch Behandlung einer Mischung von Chinaldinjodalchyl und Chinolinjodalchyl mit kaustischen Alkalien hergestellt wird.

Dieser Sensibilisator ist sehr wirksam und sensibilisiert schleierlos; seine Wirkung erstreckt sich nicht auf den roten Teil wie das Cyanin; er ist jedoch für die Praxis hinreichend. Später studierte Dr. König von den Höchster Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning andere Cyanine mit mehr bläulicher Nuance, als das Aethylrot, von welchem man eine grössere sensibilisierende Wirkung für Rot erwarten konnte. Das Orthochrom T der genannten Firma ist in der Tat ein vorzüglicher Sensibilisator und ist ein *p*-Toluchinaldin-*p*-Toluchinolin-äthyljodocyanin.

Später (1904) entdeckte Dr. König andere Cyanine mit noch mehr bläulicher Färbung, welche durch Einführung einer Alchioxydgruppe gewonnen werden. Die dadurch erhaltene blaue Nuance hat auf die sensibilisierende Eigenschaft des Farbstoffes für Rot einen sehr grossen Einfluss. Die Firma Meister Lucius & Brüning brachte ein solches Cyanin unter dem Namen Pinachrom in den Handel. Die relative Empfindlichkeit der mit Aethylrot, Orthochrom und Pinachrom sensibilisierten Platten hinter dem roten Filter ist nach Dr. König die folgende:

Aethylrotplatten	100,
Orthochromplatten	160 — 180,
Pinachromplatten	450 — 500.

Wir konnten bei unseren Untersuchungen mittels Spektrograph und Rotfilter und auch in der Praxis den von Dr. König angegebenen erheblichen Unterschied nicht finden. Was das Pinachrom anbelangt, so besitzt dieses in der Tat eine sehr energische, allgemein sensibilisierende Wirkung, welche viel mehr in dem roten Teile sich bemerkbar macht; uns gelang es jedoch nicht, schleierfreie Platten damit herzustellen, was übrigens auch von Dr. Traube bestätigt wurde [1]).

Auf jeden Fall sind diese Untersuchungen höchst wichtig und eröffnen dem Orthochromatismus ein neues Gebiet und

---

1) Im Jahre 1906 hat Dr. König andere, sehr wichtige Rot-Sensibilisatoren, nämlich das Pinacyanol und das Dicyanin, eingeführt.

vor allem der direkten Dreifarbenphotographie, da diese neuen Farbstoffe, ohne die Allgemeinempfindlichkeit der Platte herabzumindern (wie es das Cyanin tut), eine ganz bedeutende Erhöhung der Empfindlichkeit für die weniger aktinischen Strahlen zulassen, so dass für die, bei der Dreifarbenphotographie nötigen, mit den drei Lichtfiltern herzustellenden Teilnegative eine und dieselbe Platte benutzt werden kann.

Verschiedene Farbstoffe mit sensibilisierender Wirkung. Fassen wir einige Untersuchungen auf dem Gebiete der orthochromatischen Photographie kurz zusammen, welche für die Praxis einige Wichtigkeit haben könnten. Professor Valenta untersuchte die sensibilisierende Wirkung der Sacchareïne („Phot. Korresp.“ 1899, Nr. 1). Es sind dies gewisse Verbindungen des Saccharins (des bekannten, aus Teer gewonnenen Süssmittels) mit den Phenolen. Das Sacchareosin, welches in Wasser und Alkohol schwer, in alkalischen Flüssigkeiten dagegen leicht mit karminroter, gelbgrün schimmernder Farbe löslich ist, wirkt für Gelb zwischen *D* und *E* stark sensibilisierend. Eine analoge Wirkung zeigt das salzsaure Diäthylamidophenol-Sacchareïn (rote Lösung mit prächtigem blauroten Schimmer) und ein Acetylderivat desselben. Die Sacchareïne unterliegen unter gewissen Umständen ähnlichen Zersetzungen wie das Saccharin, indem sie die Sulfureïnderivate liefern. Das Diäthyl-*m*-amidophenolsulfureïn, welches eine tiefrot gefärbte, wässerige oder alkoholische Lösung liefert, wirkt als kräftiger Sensibilisator für Gelb und teilweise auch für Orange. Diese Farbstoffe wurden von Professor Valenta in etwas anderer Weise als gewöhnlich verwendet; man erzielt jedoch damit sehr befriedigende Resultate, so dass diese Verwendungsart auch für andere Farbstoffe empfehlenswert erscheint. Die Platte wurde nämlich mit einem aus 800 ccm Wasser, 200 ccm Alkohol und 15 ccm Ammoniak bestehenden Bade vorbehandelt und nachher in das Farbbad, welches aus der eben angegebenen Lösung unter Zusatz von 100 ccm der Farbstofflösung 1 : 500 hergestellt ist, getaucht.

Professor Valenta versuchte auch („Phot. Korresp.“ 1900, Nr. 2 und 1902, Nr. 4) die sensibilisierende Wirkung verschiedener anderer Farbstoffe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin und von Cassella in Frankfurt a. M. Aus diesen Untersuchungen ergab sich, dass das Schwarz 4B der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation als energischer Sensi-

bilisator für Rot bis Gelb mit der Maximalwirkung in *B* vorteilhaft benutzt werden kann. Ein anderer, sehr wirksam erscheinender Farbstoff ist das Formylviolett 8,4B von Cassella, welches mit dem sauren Violett 6B von R. Geigy in Basel und mit dem sauren Violett 4B extra von Bayer (Elberfeld) identisch ist. Dieser Farbstoff ist in Wasser leicht löslich; zum Gebrauch benutzt man eine stark verdünnte Lösung (1 : 50000) mit ein- bis zweiprozentigem Ammoniak.

Das Diazogelb der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (Elberfeld) bewirkt als Zusatz zu der Kollodiumemulsion unter Nachbehandlung mit einer schwachen Silbernitratlösung oder als einfache wässerige Lösung für die Bromsilber-Gelatineplatten eine bemerkenswerte Empfindlichkeitserhöhung für Gelb und Grün. Die Wirkung dehnt sich bei den Bromsilber-Gelatinetrockenplatten von *B* bis *H* aus. Das reine Alizarinblau B und das Alizarinschwarzblau 3B von Bayer erzeugen eine erhebliche Sensibilisierung für Rot und Orangerot.

Das Diazo-Echtschwarz 3B von Bayer hat eine bedeutende Wirkung für Rot, Orangerot und Gelb, während sich bei dem Diazo-Echtschwarz BH die sensibilisierende Wirkung bis zum äussersten Rot erstreckt. Das reine Diamantschwarz FB Bayer übt sowohl bei den Bromsilbergelatine-, wie auch bei den Kollodiumplatten eine beträchtliche sensibilisierende Wirkung vom äussersten Rot bis zum Orangegelb mit einer Maximalwirkung bei $B\,^1/_2\,C$ aus. Das Naphtylblau von Kalle hat bei der Kollodiumemulsion eine energisch sensibilisierende Wirkung für Orangerot und Gelb mit einem Maximum in $C\,^1/_2\,D$: Auf die gleiche Emulsion wirkt das tiefe Diamantschwarz SSA und SOO von Cassella sehr stark sensibilisierend für das äusserste Rot bis zum Orange. Das reine Lackschwarz 6B und 4B der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation sind für die Praxis sehr wichtige Sensibilisatoren. In der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien wurden diese Farbstoffe als Rotsensibilisatoren bei der Dreifarbenphotographie benutzt. Wir verzichten auf die Aufzählung vieler anderer Farbstoffe, weil sie eine zu geringe oder gar keine sensibilisierende Wirkung besitzen.

Dr. Eberhard in Gotha versuchte eine grosse Anzahl Farbstoffe und berichtete hierüber in der „Phot. Korresp.“ 1900, Nr. 2 u. 3. Aus seinen Untersuchungen hat sich ergeben, dass die folgenden Farbstoffe gute Sensibilisatoren sind: Cyclamin von der Société Chimique des Usines du Rhône;

es ist ein Fluoresceïnderivat, welches in analoger Weise wirkt wie Bengalrot, seine Wirkung erstreckt sich jedoch mehr zum Orangegelb. Zur Verwendung gelangt eine stark verdünnte Lösung (1 : 50000). Ein vorzüglicher Sensibilisator scheint das Glycin-Corinth der Firma Kinzlberger & Co. in Prag zu sein, dessen sensibilisierende Wirkung sich bis zum Rot erstreckt. Man verwendet eine Lösung 1 : 10000 mit 2 Prozent Ammoniak. Das Karbidschwarz BO der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, in wässeriger Lösung 1 : 10000 mit 2 Prozent Ammoniak hat eine bedeutende sensibilisierende Wirkung, welche in A beginnt (bei Rot) und welche am stärksten ist bei B bis E. Die Platten neigen nicht zum Schleier und liefern kräftige Bilder, weshalb dieser Sensibilisator in der Praxis sehr nützlich sein kann; er ist auch viel wirksamer als das Azoschwarz. Andere Farbstoffe, welche als Sensibilisatoren für Rot und Orange gut verwendbar sind, sind folgende von der Firma K. Ohler in Offenbach: Toluylen-Schwarzblau B, Naphtazurin BB, Azomauve B. Sie werden in Lösungen 1 : 10000 bis 1 : 20000 mit 2 Prozent Ammoniak verwendet. Das Nigrosin 3B der Firma Kalle & Co. in Biebrich ist ein kräftiger Sensibilisator für den Teil zwischen C bis D (Orange und ein wenig bis zum Gelb). Der Autor hebt jedoch hervor, dass die Nigrosine nur bei entsprechend längeren Expositionszeiten bemerkenswerte Resultate liefern.

Jede gewöhnliche Bromsilber-Gelatineplatte kann mit grosser Leichtigkeit in eine orthochromatische Platte verwandelt werden; man legt sie in die geeignete Farbstofflösung, worauf man allmählich oder besser in einem gut gelüfteten Trockenschrank trocknen lässt. Das schnelle Trocknen ist bei Verwendung gewisser Farbstoffe zur Vermeidung des Schleiers notwendig: so z. B. bei Cyanin, bei Aethylrot, bei Orthochrom T, bei Pinachrom und bei einigen anderen. Der von Professor Miethe verwendete Trockenschrank (konstruiert von der Firma W. Bermpohl in Berlin, Pflugstrasse 6) besteht aus einem Abkühler aus Kupfer, in welchem der eintretenden Luft viel Feuchtigkeit entzogen wird, aus einer Heizvorrichtung, um die Luft auf 30 Grad zu erwärmen und aus einem Saugventilator. Mit diesem Apparate geht das Trocknen in weniger als einer halben Stunde vor sich. Dieses Verfahren der Orthochromatisierung nennt man Chromatisierung im Bade. Im allgemeinen zieht man die schon im Handel sich befindenden, fertig präparierten orthochromatischen Platten vor.

Dessenungeachtet kann die Chromatisierung im Bade in gewissen Fällen, wo es darauf ankommt, eine dem Zwecke entsprechende Orthochromatisierung zu erzielen, doch erforderlich sein. Es ist ausserdem nicht möglich, gewisse Farbstoffe in die Emulsion einzuführen. Auch kann es vorkommen, dass man in dringenden Fällen keine Gelegenheit hat, sich orthochromatische Platten zu verschaffen; es ist dann sehr vorteilhaft, solche selbst herzustellen. Für die Sensibilisierung im Bade wurden verschiedene Vorschriften empfohlen; wir werden nur wenige, gut bewährte hier anführen.

Chromatisierung des nassen Kollodiums und der Kollodiumemulsion. Das nasse Kollodium eignet sich schlecht für die Orthochromatisierung, und zwar hauptsächlich, weil das Silbernitrat bei vielen Farbstoffen Veränderungen und infolgedessen leicht Reduktionsflecke hervorruft.

Nach Vogel erhält man ein gutes orthochromatisches Kollodium, indem man zu je 95 ccm Kollodium 5 ccm einer aus 2 g gelblichen und 2 g bläulichen Eosins in 1 Liter Alkohol bestehenden Lösung zusetzt. Vogel gibt dabei einem Kollodium, welches fast ausschliesslich Bromsalze enthält, den Vorzug. Dieses wird erhalten, indem man zu je einem Liter Normalkollodium 18 bis 20 g in Alkohol aufgelösten Bromkadmiums zusetzt.

Das empfehlenswerteste Verfahren zur Herstellung orthochromatischer Kollodiumplatten ist das von Wilkinson (Penroses Year Book 1903) angegebene. Man stellt das Kollodium aus 20 g Celloïdin (Schering), in 1000 ccm der üblichen Alkohol-Aethermischung aufgelöst, her. Zu 150 ccm dieses Kollodiums werden 5 g Bromzink zugesetzt. Die kollodionierten Platten werden in einem 15 prozentigen, jedoch nicht jodhaltigen, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerten Silberbade sensibilisiert. Die aus diesem Silberbade kommende Platte, wird nach dem Abtropfen mit folgender Orthochromatisierungslösung behandelt:

Erythrosin	1 g,
Cyanin	0,25 g,
destilliertes Wasser	1000 ccm,
Ammoniak	1 „

In diesem Bade bleibt die Platte etwa 3 Minuten, worauf man nach dem Abtropfen exponiert. Zum Entwickeln darf man nicht die saure Eisensulfatlösung, sondern man muss einen alkalischen Entwickler verwenden.

Der für Kollodiumemulsion empfohlene Hydrochinonentwickler kann dabei gute Dienste leisten, da wir es hier mit einer, der Kollodiumemulsion analogen Schicht zu tun haben. Wahrscheinlich könnte man durch Verwendung der neueren Sensibilisatoren, wie Aethylrot oder Orthochrom, an Stelle des Erythrosins und des Cyanins oder des Aethylvioletts an Stelle des Cyanins allein, eine bessere allgemeine Orthochromatisierung erzielen.

Ueber die Orthochromatisierung der Kollodiumemulsionen hat Freiherr von Hübl wichtige Untersuchungen angestellt. Wir bemerken jedoch, dass zu der im Handel befindlichen Kollodiumemulsion von Dr. Albert bereits zwei Sensibilisatoren separat geliefert werden, von denen der eine eosinhaltige, die Empfindlichkeit für Gelb und Grün, der andere, dessen Zusammensetzung nicht bekannt ist, die Empfindlichkeit für Orange und Rot erhöht.

Will man jedoch für bestimmte Zwecke die käufliche Kollodiumemulsion selbst orthochromatisieren, um das gewünschte Resultat zu erhalten, so verfährt man nach den Angaben Hübls wie folgt:

Zur Erhöhung der Gelb- und Grünempfindlichkeit: Zu 1 Liter Emulsion werden 25 ccm einer alkoholischen Eosinlösung 1 : 150 oder Rodaminlösung 1 : 150 zugesetzt.

Zur Erhöhung der Rotempfindlichkeit: Zu 1 Liter Emulsion setzt man 10 ccm einer alkoholischen Aethylviolettlösung 1 : 500 zu.

Zur Erhöhung der Orange-, Gelb- und Grünempfindlichkeit: Zu 1 Liter Emulsion werden 10 ccm einer alkoholischen Aethylrotlösung (von Miethe) 1 : 500, oder 40 ccm Pinaverdollösung 1 : 1000 hinzugesetzt.

Zur Erhöhung der Gesamtfarbenempfindlichkeit: Zu 1 Liter Emulsion 30 ccm Pinaverdollösung 1 : 500 und 5 ccm Aethylviolettlösung 1 : 500.

Es empfiehlt sich, zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Platte, nachdem sie mit Emulsion begossen ist, mit Wasser zu waschen, um den Farbstoffüberschuss zu entfernen. Für die Dreifarbenphotographie zieht man bei Anwendung des grünen Filters die mit Eosin, und bei Benutzung des orangeroten Filters die mit Pinaverdol und Aethylviolett sensibilisierte Platte vor. Bei Anwendung des violetten Filters empfiehlt sich zwar ebenfalls die letztere Platte, jedoch ist es nicht nötig.

Chromatisierung der Bromsilbergelatine-Emulsion. Wie wir bereits erwähnten, lässt sich die direkte Orthochromatisierung der Emulsion nicht immer ausführen, und sie ist auch im allgemeinen weniger wirksam als die Chromatisierung im Bade. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass erstere die einzig praktische Methode zur fabrikmässigen Herstellung ist.

Zur Erzielung der Orthochromatisierung für Gelb und Grün werden 20 bis 30 ccm einprozentiger Erythrosinlösung pro Liter Emulsion vor dem Giessen zugesetzt. Die Emulsion muss vor diesem Farbstoffzusatz vollständig schleierlos arbeiten. Heute kommen Platten im Handel vor, welche für eine ausgedehnte Zone des Spektrums empfindlich sind. Hierher gehören die panchromatischen Platten von Lumière und die Perchromo von Perutz, letztere sind mit Aethylrot präpariert. Es ist uns jedoch nicht bekannt, ob dieselben mittels eines Bades oder in der Emulsion gefärbt sind. Das von Professor Valenta zur Herstellung panchromatischer Platten empfohlene Aethylviolett und Erythrosin können vielleicht auch zur Herstellung panchromatischer Emulsion gute Dienste leisten.

Vorschriften für die Orthochromatisierung im Bade. Die Gelb- und Grünempfindlichkeit erhält man mit folgender Lösung:

Wasser	1000 ccm,
einprozentige Erythrosinlösung	10—15 ccm.

Wenn eine etwas stärkere Wirkung erwünscht ist, so fügt man noch 4 bis 5 ccm Ammoniak hinzu; dies vermindert jedoch, wie bereits erwähnt, mehr oder weniger die Haltbarkeit der Platten. Nach Obernetter und Vogel kann man indessen auch 5 bis 10 ccm einer einprozentigen Silbernitratlösung zusetzen. Nach unseren Erfahrungen erhält man jedoch das Maximum der Empfindlichkeit, indem man zuerst das Silbernitrat in dem angegebenen Verhältnis und dann eine kleine Menge Ammoniak zusetzt, um eine vollkommen klare Flüssigkeit zu erhalten. In dem erwähnten Bade bleiben die Platten 5 Minuten, dann nimmt man sie heraus und lässt sie auf einem gewöhnlichen Trockengestell in vollständiger Dunkelheit trocknen; es ist besonders darauf zu achten, dass die Schicht in keiner Weise mit den Fingern in Berührung kommt.

Die zu orthochromatisierenden Platten müssen von mittlerer Empfindlichkeit sein. Die Gelb- und Grünsensibilisierung ist

praktisch weniger wichtig, da gute Platten dieser Kategorie im Handel zu bekommen sind.

Um eine besondere Empfindlichkeit für die blaue Zone des Spektrums, welche an das Grün grenzt, zu erhalten, nimmt man:

Destilliertes Wasser	1000 ccm,
Naphtolgelb	5 g,
Silbernitrat, in wenig Wasser gelöst	0,10 g,
Essigsäure	0,5 g.

Für Orange- und Rotsensibilisierung gebraucht man Cyaninlösung 1 : 10000. Da das Cyanin in Wasser unlöslich ist, nimmt man die Lösung zuerst in 1 Teil Alkohol vor und setzt dann 9 Teile Wasser zu. Es muss sehr schnell und vollkommen getrocknet werden.

Die auf diese Weise hergestellten Platten halten sich im allgemeinen eine bis zwei Wochen schleierfrei. Einige Tropfen Essigsäure verwandeln die blaue Farbe des Cyanins in Rot und erhöhen die Haltbarkeit der Platten; dieser Zusatz beeinträchtigt jedoch nicht wenig die Empfindlichkeit der Platte. Der erwähnten Cyaninlösung kann man 0,1 Prozent Codeïn zusetzen, wodurch die Allgemeinempfindlichkeit erhöht wird.

Zur Sensibilisierung für Orange und Rot wurden auch Methylviolett- oder Malachitgrünlösungen (beide 1 : 20000) empfohlen. Nach unseren Untersuchungen geben jedoch beide einen mehr oder weniger intensiven Schleier. Ob diese Schleierbildung von Unreinheiten (welche nicht leicht zu beseitigen sind) herrührt, oder von der Beschaffenheit des Farbstoffes, ist unbestimmt. Man kann auch das Chlorophyll in annähernd dem gleichen Verhältnis verwenden.

Um für eine grössere Spektrumzone zu orthochromatisieren, kann man sich gemischter Sensibilisatoren bedienen. So z. B. sensibilisiert das Vogelsche Azalin, eine Mischung von Cyanin und Chinolinrort, für Gelb und Orange. Zum Gebrauche stellt man eine einprozentige Lösung her, wovon 2 ccm in 100 ccm Wasser mit 0,5 ccm Ammoniak genommen werden. Dies ist die Vorschrift von David und Scolik. Wir bemerken hierbei, dass es sich empfiehlt, diese Mischung selbst herzustellen, da die Haltbarkeit derselben keine grosse ist und dieselbe ausserdem nicht überall zu haben ist. Das Azalin stellt man her, indem man 10 Teile Chinolinrotlösung mit 1 Teil Cyanin zusammenmischt; die beiden Farbstoffe werden vorher in Alkohol gelöst.

Die nachstehenden zwei Vorschriften zur Herstellung panchromatischer Platten wurden von Dr. Eberhardt in Eders Jahrbuch 1899 angegeben:

A)	Erythrosin (1 : 500)	2—3 ccm,
	Silbernitratlösung (1 : 10) . . .	einige Tropfen,
	Ammoniak	0,5 ccm,
	Chinolinrot (1 : 500)	1,5 „
	Cyanin (1 : 500)	0,3—0,5 ccm,
	Alkohol	50 ccm,
	destilliertes Wasser	50 „
B)	Acrydingelb (gesättigte alkoholische Lösung)	6 „
	Cyanin (1 : 500)	2 „
	gelbliches Eosin (1 : 500) . . .	2 „
	Alkohol	50 „
	destilliertes Wasser	50 „

Bei der Vorschrift B kann man an Stelle des Eosins das Chinolinrot verwenden (1 ccm der Lösung 1 : 500), in diesem Falle reduziert man jedoch das Cyanin auf 0,5 ccm. Mit der Vorschrift A erhält man eine Plattenempfindlichkeit für das ganze Spektrum; die Haltbarkeit der Platten beschränkt sich jedoch nur auf einige Tage. Die Vorschrift B und auch B modifiziert, ist weniger wirksam, liefert aber haltbarere Platten.

Heute werden jedoch zur Herstellung panchromatischer Platten die bereits erwähnten neuen, vom Cyanin abstammenden Sensibilisatoren (Aethylrot und Orthochrom T) allgemein vorgezogen. Sie sind in der Tat nicht allein sehr wirksam, sondern liefern auch, wenn man schnell trocknet, schleierfreie Platten, welche jedoch im Dunkeln oder höchstens bei sehr schwachem, rotem Lichte behandelt werden müssen. Die Chromatisierungsbäder stellt man mit den genannten Sensibilisatoren folgendermassen her:

Orthochrom	1 g,
Alkohol	500 ccm,
Wasser	500 „

Im Dunkeln aufbewahrt, ist diese Lösung sehr lange haltbar. Zum Gebrauche nimmt man nach unseren Erfahrungen am besten 4 ccm dieser Lösung und 100 ccm destilliertes Wasser. Mehr wie zwei Platten darf man in derselben Lösung nicht sensibilisieren (100 ccm Flüssigkeit für das Plattenformat 13×18). Mit Aethylrot wird eine ganz analoge Lösung hergestellt, von der man jedoch nur 2 ccm auf je 100 ccm destil-

liertes Wasser nimmt, da die färbende Kraft dieser Substanz eine grössere ist. Nach der Wirkung des Chromatisationsbades, welche 2 bis 3 Minuten dauert, müssen die Platten auf jeden Fall abgespült oder besser sehr kurze Zeit in Wasser getaucht werden. Dann werden sie in einem gut ventilierten Trockenschrank bei 25 bis 30 Grad getrocknet.

Bei Anwendung des Pinachroms empfiehlt Dr. König, von einer Lösung 1 : 1000 (Wasser und Alkohol) 2 ccm auf 100 ccm Wasser unter Zusatz von 1 ccm Ammoniak zu nehmen; die Platte lässt man 4 Minuten in diesem Bade und wäscht dann mit Wasser ab. Auch in diesem Bade darf man nicht mehr wie zwei Platten in derselben Flüssigkeitsmenge sensibilisieren, da das Sensibilisierungsvermögen desselben schnell abnimmt [1]).

Professor Valenta hat in letzter Zeit ein panchromatisierendes Bad aus Erythrosin und Aethylviolett zusammengestellt („Photographische Korrespondenz" Nr. 3, 1904). Man setzt folgende Mischung an:

Aethylviolettlösung (1 : 5000)	100 Teile,
Erythrosinlösung (1 : 500)	20 „
Eosinlösung (Monobromofluoresceïn) 1 : 500	30 „

Von dieser Mischung nimmt man zum Gebrauche 15 ccm, 500 ccm Wasser und 2 ccm Ammoniak. Die Platte bleibt 3 Minuten darin und wird dann einen Augenblick gewaschen. Wie wir bereits erwähnt haben, würde man durch Verwendung orthochromatischer Platten keine wesentlich besseren Resultate als mit gewöhnlichen Platten erreichen, wenn man nicht auch gleichzeitig farbige transparente Medien oder Lichtfilter benutzen würde.

Nur bei Benutzung richtig gewählter Farbenfilter kann man auf orthochromatischen Platten solche Bilder erhalten, deren Helldunkel mit den Farbenwerten, wie sie vom Auge empfunden werden, korrespondiert. Wohl kann man in einer Landschaftsphotographie schon mit einer stark gelb- und grünempfindlichen orthochromatischen Platte allein mehr Details in dem Grün erhalten, als mit einer gewöhnlichen Platte; aber der Wert des Grün, besonders, wo es hell beleuchtet ist, und die Details in dem Laubwerke werden weit vollkommener wiedergegeben werden, wenn man mit einem hellen Gelbfilter die Wirkung des Himmels und aller anderen

---

1) Das Ammoniak kann man weglassen, wenn man klarer arbeitende Platten erhalten will.

stärker wirkenden Gegenstände zurückhält, das Grün aber länger auf die Platten wirken lässt.

Wichtiger als das Filter ist die richtige Auswahl der orthochromatischen Platten; handelt es sich um eine Landschafts- oder eine Wolkenaufnahme, so wird entschieden eine gelb- und grünempfindliche Platte vorzuziehen sein. Handelt es sich jedoch um ein Gemälde, so muss auch das Rot berücksichtigt werden, besonders wenn es darauf ankommt, rote Partieen mehr zur Geltung zu bringen; in diesem Falle empfiehlt sich eine orange- und rotempfindliche Platte. Dasselbe gilt für Aufnahmen von Kostümen, Fahnen, Geweben, Plakaten u. s. w.

Wie wir bereits bemerkt haben, werden in der Praxis hauptsächlich gelb- und grünempfindliche Platten verwendet, so dass man im Handel fast ausschliesslich diese Sorte orthochromatischer Platten findet. Andere Typen, welche doch von einigen Firmen hergestellt werden, sind viel seltener zu haben, abgesehen davon, dass sie entweder wegen des verwendeten Sensibilisators, oder weil sie, da in diesen Platten kein grosser Absatz besteht, oft zu alt und infolgedessen verschleiert sind.

Die Einführung der neuen Sensibilisatoren hat jedoch die direkte Dreifarbenphotographie gefördert und finden die panchromatischen Platten eine stets zunehmende Anwendung. Wir sind daher überzeugt, dass die Fabrikation dieser Platten sich stark entwickeln und verbessern wird.

Die Firma Lumière in Lyon bringt drei Typen orthochromatischer Platten in den Handel: einen Typus A gelb- und grünempfindlich, einen Typus B etwas orangegelb- und rotempfindlich und einen dritten Typus C, den sogen. panchromatischen, mit allgemeiner Farbenempfindlichkeit; letztere Sorte haben wir mit gutem Erfolge in der Dreifarbenphotographie versucht.

Was nun die farbigen transparenten Medien oder Lichtfilter betrifft, so erwähnten wir bereits, dass sie zur Erlangung eines rationellen und nicht nur scheinbaren Orthochromatismus unentbehrlich seien. Nur wenn die Fortschritte des Orthochromatismus uns in den Stand setzen würden, Platten herzustellen, mit welchen die farbenrichtige Aufnahme mit den für das Auge richtigen Helligkeitswerten der Gegenstände ermöglicht würde, dann allein würden die Lichtfilter überflüssig sein. Dies wird aber wahrscheinlich niemals stattfinden.

Allerdings wird man dann auch die Frage lösen müssen, bei welchem Lichte solche Platten zu behandeln sein werden, eine sicher nicht leicht zu lösende Frage.

Das Lichtfilter muss rationell und unter Zugrundelegung der Farben des aufzunehmenden Gegenstandes sowie der Empfindlichkeit der Platten gewählt werden. Auch muss man auf die Lichtquelle Rücksicht nehmen, denn diese hat auch einen Einfluss; würde man bei der Aufnahme eines Gemäldes mit vorwiegend gelben Farben, Gas- oder elektrisches Glühlicht verwenden, so könnte man schliesslich auf das Lichtfilter verzichten, da die genannten Lichtquellen reich an gelben Strahlen sind. Benutzt man aber das direkte Sonnenlicht an Stelle des zerstreuten Tageslichtes, so kann man ein helleres gelbes Filter verwenden, da das Sonnenlicht reicher an gelben Strahlen ist.

Bei dem rationellen Orthochromatismus ist es sehr wichtig, dass das Lichtfilter im richtigen Verhältnis steht zu der Empfindlichkeit der Platte. Professor Bonacini hebt in seinem „Handbuche über die orthochromatische Photographie [1]" ganz richtig hervor, dass zwischen der orthochromatischen Platte und dem Lichtfilter ein gewisses komplementäres Verhältnis vorhanden sein müsse. Hat man aus einer, mit einer bestimmten orthochromatischen Platte gemachten Spektralaufnahme ersehen, welche Farben die grösste graphische Wirkung ausüben, so müsste man das Lichtfilter derart wählen, dass diese Farben am wenigsten durchgelassen werden; während die Durchlässigkeit des Filters für die weniger wirksamen Farben am grössten sein muss. Wenn es möglich wäre, dieses von Professor Bonacini zuerst empfohlene und von ihm Komplementärfilter genanntes Filter in der vollkommen richtigen Farbe herzustellen, so könnte man, unabhängig von der Farbe des aufzunehmenden Objektes, eine vollkommene Orthochromatisierung erreichen. Die Wahl der Filter würde sich dann nur nach den verschiedenen Lichtquellen richten.

Ein derartiges Universalfilter könnte man vielleicht nach vielen Versuchen doch herstellen; es würde aber nur für eine bestimmte Plattensorte oder nur für eine bestimmte Emulsion, mit welcher die Versuche gemacht sein würden, ein vollkommenes Resultat ergeben. Aber ausserdem müsste ein solches komplementäres Filter, welches für die Erlangung

---

1) Hoeplis „Handbücher", Mailand 1896.

einer vollkommenen Reproduktion der verschiedenen Werte von grossem Vorteil sein würde, einen grossen Teil der wirksameren aktinischen Strahlen absorbieren, was die Unbequemlichkeit einer ausserordentlich verlängerten Expositionszeit zur Folge haben würde.

In der Praxis zieht man es dagegen vor, die Aufnahmezeit möglichst zu reduzieren und begnügt sich daher mit einem nur teilweisen Orthochromatismus, wozu man Filter verwendet, welche nur in beschränktem Grade die Wirkung der aktinischeren Strahlen mässigen. Mit den gelb- und grünempfindlichen orthochromatischen Platten verwendet man im allgemeinen ein gelbes Filter; nur in seltenen Fällen, wo es darauf ankommt, die durch das gelbe Filter teilweise durchgehenden roten Strahlen gänzlich auszuschalten, kann man ein grünes Filter benutzen. Das gelbe Filter lässt vorwiegend die gelben und — obgleich in geringerem Grade — auch die grünen und orangefarbigen Strahlen durch; die blauen und violetten Strahlen werden dagegen, je dunkler das Filter, in desto höherem Grade aufgehalten.

Als Lichtfilter kann eine Gelbscheibe verwendet werden, wenn dieselbe vollkommen ebene und fehlerfreie Flächen besitzt. Die optischen Anstalten, welche photographische Objektive herstellen, liefern auch für orthochromatische Aufnahmen geeignete Gelbscheiben verschiedener Grade. Es gibt jedoch Mittel zur Selbstherstellung solcher Gelbscheiben. Das einfachste Mittel besteht bekanntlich darin, dass man eine gewöhnliche fixierte Bromsilber-Gelatineplatte nach dem Waschen mit fünfprozentiger Kaliumbichromatlösung behandelt und dem Lichte aussetzt, worauf sie gewaschen und getrocknet wird. Eine solche Gelbscheibe wird man sich aber nur dann herstellen, wenn man keine anderen Gelbscheiben erhalten kann; denn erstens lässt sich auf diese Weise der richtige Ton nicht erhalten und zweitens sind die Flächen der Platten nicht immer parallel, was die Erlangung eines guten Bildes unmöglich macht.

Es ist daher viel empfehlenswerter, andere Mittel zur Herstellung von Gelbscheiben zu gebrauchen. Man kann z. B. dünne Spiegelglasplatten mit Gelatinelösung übergiessen, welche mit Aurantia gelb gefärbt ist. Nach dem Trocknen kann eine solche Scheibe als Gelbfilter dienen; die Schicht kann nicht leicht abgelöst werden. Aurantia ist ein orangefarbiger Anilinfarbstoff; an dessen Stelle wurde in neuerer Zeit Pikrinsäure,

oder besser pikrinsaures Ammoniak empfohlen; letzteres entsteht, wenn man zu der Pikrinsäurelösung einige Tropfen Ammoniak zusetzt. Pikrinsäure ist rein gelb, ohne jeden Stich ins Orange. An Stelle von Gelatine wird vielfach ein mit Aurantia gefärbtes Kollodium verwendet, welches auf Glasplatten gegossen und getrocknet wird, worauf man die Haut abziehen kann. Auf diese Weise erhält man vorzügliche gefärbte Films, deren Farbintensität nach Wunsch durch die beigemischte Farbstoffmenge modifiziert werden kann.

Ein zu dem genannten Zweck gutes Kollodium stellt man nach unseren Erfahrungen nach folgender Vorschrift her:

Amylacetat	50—100 ccm.
Kollodiumwolle	3,5 g,
Rizinusöl	4 Tropfen,
Alkohol	100 ccm.

Die Kollodiumwolle wird zunächst in Amylacetat gelöst, worauf der Alkohol zugesetzt wird. Es empfiehlt sich, so wenig wie nur möglich Amylacetat zu verwenden, da dieses das Auflösen der erforderlichen Anilinfarbstoffmenge ungemein erschwert. Zu diesem Kollodium setzt man dann so viel alkoholische Anilinfarbstofflösung hinzu, bis die gewünschte Intensität erreicht ist. Zum Gelbfilter dient Aurantia oder Naphtolgelb, zum Rotfilter Safranin oder Chrysoidin. Die gleichen Farbstoffe können in wässeriger Lösung zum Färben der Gelatineplatten oder Films, die als Farbenfilter benutzt werden sollen, dienen. Das angegebene Kollodium trocknet langsam und kann daher gleichmässig verteilt werden. An Stelle der Kollodiumwolle kann man Celluloïd verwenden, indem man alte, unbrauchbar gewordene, von der Gelatine befreite Films hierzu benutzt.

Verwendet man, anstatt gelb- und grünempfindliche, orange- oder rotempfindliche orthochromatische Platten, so verwendet man orange oder rote Farbenfilter. Zu diesem Zwecke bedient man sich entweder roter Glasscheiben oder in oben angegebener Weise hergestellter orange- oder rotgefärbter Kollodiumfilms, wobei natürlich der Farbstoff entsprechend zu ändern ist. Da unter den Anilinfarbstoffen unzählige Nuancen zu finden sind, so wird man solche Kollodium- und Gelatinefilter in jeder beliebigen Farbe und Intensität herstellen können.

Als Lichtfilter können auch farbige, in vertikalen Cuvetten enthaltene gefärbte Flüssigkeiten verwendet werden. Die Cuvetten müssen vollkommen planparallele Flächen besitzen;

im Handel findet man sehr genau konstruierte, jedoch sehr teuere derartige Cuvetten. Zum Selbstherstellen derselben wird folgendes Verfahren angegeben. Zwei dünne Spiegelglasscheiben stellen die vordere und hintere Wand der Cuvette vor; man legt zwischen dieselben drei Streifen von demselben Glase, von denen zwei die Seitenwände und einer den Boden bildet. Das Ganze wird mit folgendem Kitt verkittet: 5 Teile Kolophonium, 1 Teil Jungfernwachs und 1 Teil Kolkothar (rotes Eisenoxyd); die Mischung wird geschmolzen und dann benutzt. Die innere Weite der Cuvette muss ungefähr 1 cm betragen.

Wir überzeugten uns jedoch, dass solche Cuvetten zu oft die Schärfe des Bildes beeinträchtigen, da es sehr schwer ist, vollkommen parallele Flächen zu erhalten, wie dies bei der mathematischen Genauigkeit der heutigen Objektive notwendig ist. Zu solchen Cuvettenfiltern kann man entweder in Wasser gelöste Anilinfarben oder auch gewisse Metallsalzlösungen verwenden, so z. B. Kaliumbichromat für Orange, neutrales Chromat für Gelb, Nickelnitrat für Grün und Kupfersalze mit Ammoniakzusatz für Blau. Diese Flüssigkeitsfilter haben den grossen Vorzug, dass man die Farbe je nach Wunsch und mit der grössten Leichtigkeit abstimmen kann.

Heute findet man jedoch auch im Handel zu mässigen Preisen sehr brauchbare feste Farbenfilter, sowohl für die orthochromatische als auch für die Dreifarbenphotographie. Die meisten bestehen aus einer zwischen zwei Spiegelglasscheiben mit Kanadabalsam eingekitteten, gefärbten Gelatinehäuten. Man kann auch zwei verschieden gefärbte Schichten verwenden, wobei durch Zusammenlegen beider die gewünschte Farbe entsteht. Auf diese Weise stellt Professor Miethe seine Dreifarbendruckfilter her.

Andere feste Farbenfilter für die orthochromatische und für die Dreifarbenphotographie stellt die Firma Voigtländer nach Dr. Aarlands Angaben her. Die Firma Guilleminot in Paris brachte in letzter Zeit Gelbfilter verschiedener Abstufungen, nach rationellem Verfahren hergestellt, in den Handel.

* * *

Ueber die Anwendungsweise der Filter ist nicht viel zu sagen; sie können sowohl vor wie hinter dem Objektiv, als auch zwischen den Linsen, verwendet werden. Am besten würde die Stellung zwischen den Linsen in den Diaphragmen sein, was jedoch nur bei Verwendung von Filmfiltern — aber

auch nicht bei allen Objektiven — möglich ist. Meistens stellt man das Filter vor das Objektiv, so dass die Fläche desselben rechtwinklig zur Achse des Objektives steht. Das Einstellen muss mit dem Filter geschehen, da andernfalls bei der Aufnahme, selbst bei den besten Objektiven, eine nicht zu beseitigende Verschiebung des Bildes stattfinden würde. Gelangen Scheibenfilter zur Anwendung, so kann man annehmen, dass die Brennweite um ein Drittel der Scheibendicke des Filters verkürzt wird. Dieses ergibt sich aus dem Verhältnis der Brechungsexponenten der Luft und des Glases, welches 3 : 2 beträgt. Ist die Glasscheibe sehr dünn und die Fokustiefe des Objektives eine genügende, so ist der Einfluss des Filters fast unmerklich. Kommen Kollodiumfilter bei genauen Objektivkonstruktionen zur Anwendung, so macht sich ein Einfluss des Filters kaum bemerkbar. Soll ein dunkel gefärbtes Filter zur Anwendung kommen, welches die Einstellung sehr erschwert, so empfiehlt es sich, mit einem gleich gefärbten helleren Filter einzustellen und dann erst bei der Aufnahme das dunklere Filter einzuschalten. Hat man aber mit ein und demselben Objektive viele Reproduktionen zu machen, so ist es gut, vorher zu berechnen oder durch einige Probeaufnahmen praktisch festzustellen, wie man einstellen muss, um mit dem Objektive unter Benutzung des gewöhnlich verwendeten Filters ein scharfes Bild zu erhalten. Bei den flüssigen Filtern ist jedoch die Verkürzung der Brennweite ziemlich bedeutend; die Brennweite verkürzt sich nämlich dabei annähernd um ein Drittel der Gesamtdicke der beiden Glasscheiben und um ein Viertel der Dicke der in dem Filter enthaltenen Flüssigkeitsschicht. Beträgt z. B. die Gesamtdicke der beiden Spiegelglasscheiben 0,5 cm und die Dicke der Flüssigkeit 1 cm, so wird die Brennweite um $^1/_3 \times ^1/_2 + ^1/_4$ cm $= ^{10}/_{24}$ cm, d. h. fast um 0,5 cm verkürzt. In gewissen Fällen, wenn solche Filter verwendet werden, welche fast jede Einwirkung der blauen und violetten Strahlen ausschliessen (namentlich rote Filter), ist es erforderlich, nach der Aufnahme mit dem Filter noch ganz kurz ohne dasselbe zu belichten, damit auch die aktinischen Farben wirken können. Auch kann es erforderlich werden, zwei verschiedene Filter nacheinander zu gebrauchen, um gewisse Teile des aufzunehmenden Gegenstandes hervorzuheben.

Hinsichtlich der Entwicklung der orthochromatischen Platten ist nichts Besonderes zu sagen, und gilt das bei den gewöhn-

lichen Platten Gesagte. Nur wird man solche Entwickler vorziehen, welche brillante, kontrastreiche Bilder geben, da die orthochromatischen Platten im allgemeinen eintönige und verschleierte Negative liefern. Die Dunkelzimmerbeleuchtung darf natürlich auf die Platten keine Wirkung ausüben. Sollen gelbgrünempfindliche Platten entwickelt werden, so muss man bei dunkelrubinroter Beleuchtung arbeiten. Dagegen verwendet man ein doppeltes grünes Glas allein oder in Verbindung mit gelber Scheibe bei Behandlung rot- und orangeempfindlicher Platten. Die panchromatischen, mit Aethylrot und Orthochrom T hergestellten Platten müssen im Dunkeln behandelt werden und können erst nach Eintauchen in den Entwickler bei dunkelrotem Lichte rasch besichtigt werden.

Was die Anwendung der orthochromatischen Platten betrifft, so gehört der Gegenstand nicht hierher. Wir erwähnen nur, dass sie nicht allein bei Gemälden verwendet werden, sondern auch mit grossem Erfolge in der Mikrophotographie, bei Landschaftsaufnahmen mit vorwiegendem Grün, und sogar, wie Masocro nachgewiesen, bei Porträtaufnahmen Gutes leisten können, da sie bei letzterer Anwendung die Aehnlichkeit erhöhen und weniger Retusche erfordern. Dieses ist übrigens leicht zu begreifen, wenn man bedenkt, dass die Farbenwerte der Gesichtsfarben dadurch besser wiedergegeben werden; ausserdem gibt es an der Haut zahlreiche gelbe Flecke, welche bei oberflächlicher Beobachtung mit dem freien Auge nicht zu sehen sind, welche aber die empfindliche Platte zum Vorschein kommen lässt.

Die wichtigste Anwendung finden jedoch die orthochromatischen und besonders die panchromatischen Platten in der Dreifarbenphotographie. Diese verdankt ihre grossen Fortschritte und ihre stets in Zunahme begriffene Bedeutung den in dem orthochromatischen Verfahren gemachten Verbesserungen. Dieser Gegenstand kann aber sowohl wegen seiner hohen Wichtigkeit, als auch wegen der umfangreichen Materie in einem Handbuche der photographischen Chemie keine Aufnahme finden. Wir sind eben mit der Ausarbeitung eines Handbuches über diesen Gegenstand beschäftigt, in welchem wir auch unsere zahlreichen, zur Erreichung einer guten Farbenauswahl angestellten Nachforschungen mitteilen werden.

XLVI. Kapitel.

Das Lippmannsche chromophotographische Interferenzverfahren.

Professor G. Lippmann teilte 1891 der Akademie der Wissenschaften in Paris sein chromophotographisches Interferenzverfahren mit, welches viel Aufsehen erregte und viele, leider nicht in Erfüllung gegangene Hoffnungen erweckte. Das von Lippmann sinnreich angewandte Prinzip ist wissenschaftlich immerhin von so grosser Bedeutung, dass wir, obgleich es, wenigstens vorläufig, unmöglich ist, dasselbe praktisch anzuwenden, es für nötig erachten, das Verfahren in seinen chemischen Grundzügen auseinander zu setzen. Das Lippmannsche Verfahren ist heute das einzige bekannte direkte Farbenphotographie-Verfahren. Seine geringe praktische Bedeutung hat darin ihren Grund, weil es nur möglich ist, Bilder auf Glasplatten darzustellen, bei welchen die Farben durch Lichtinterferenz-Erscheinungen nur dann entstehen, wenn man die Platten in einem gewissen Neigungswinkel zu dem Auge und zu dem einfallenden Lichte hält.

Das bei dem Lippmannschen Verfahren angewandte Prinzip ist folgendes. Belichtet man in der photographischen Kamera eine Platte, deren empfindliche Schicht mit einer reflektierenden Fläche in Berührung gebracht ist, so wirkt das Licht infolge einer, zwischen dem direkten und dem reflektierten Lichte entstehenden Interferenzerscheinung nicht mehr ununterbrochen, sondern schichtweise, und diese, auf halben Wellenlängen der verschiedenfarbigen Lichtstrahlen entsprechenden Abständen verteilten, unendlich dünnen Schichten von reduziertem Silber geben ziemlich genau die Farben wieder. Als reflektierende Fläche wird eine vertikale, mit Quecksilber gefüllte Cuvette benutzt, deren eine Wand die auf diese Weise in inniger Berührung mit der spiegelnden Fläche stehende empfindliche Schicht trägt.

Das erhaltene Bild erscheint in der Durchsicht negativ. Die Interferenzfarben werden schliesslich nur durch Schillern der in eigentümlicher Weise abgelagerten Silberschichten hervorgerufen. Es versteht sich jedoch, dass, wenn auch durch das Schillern der Silberschicht das Weiss erzeugt werden kann (was in Wirklichkeit nicht leicht ist), das Schwarz da-

gegen nur erzeugt werden kann, wenn man das sogen. Interferenznegativ mit einem schwarzen Hintergrunde versieht. Die Lippmannschen Farbenphotographieen werden am besten in der Projektion beobachtet, was mittels eines speziellen Reflexions-Beleuchtungssystems möglich ist.

Solche Vorrichtungen und Cuvetten für die chromophotographischen Interferenzbilder, zu jedem Apparat passend, befinden sich schon fertig im Handel. Dagegen findet man nicht im Handel Platten mit ausserordentlich feinkörniger Emulsion, von grosser Durchsichtigkeit und guter Empfindlichkeit für sämtliche Farben des Spektrums (isochromatisch im wahren Sinne des Wortes, wie Professor Bonacini nachgewiesen); solche muss man daher selbst herstellen.

Im Anfang benutzte Lippmann nur Kollodiumpräparate; erst später gelang es, hauptsächlich durch die Bemühungen der Herren Lumière, für diesen Prozess geeignete Bromsilbergelatine-Trockenplatten herzustellen. Die Notwendigkeit eines äusserst feinen Emulsionskornes ergibt sich aus der Natur dieses Verfahrens; da die Farben durch die Bildung unendlich dünner Schichten reduzierten Silbers entstehen, so versteht sich von selbst, dass diese nicht entstehen können, wenn der Durchmesser der Silberteilchen grösser ist als die Dicke der erwähnten Schichten und ihre Entfernung voneinander. Die Durchsichtigkeit der Schicht ist erforderlich, damit die Strahlen die Schicht leicht durchdringen und reflektiert werden können. Das Herstellungsverfahren und die Gebrauchsanweisung der Bromsilber-Gelatineplatten zu diesem Zwecke wurde später von G. Goddé vervollkommnet, und derselbe erstattete darüber 1902 der Société française de Photographie Bericht. Er macht folgende wertvolle Angaben darüber:

Beleuchtung. Die zu diesem Verfahren erforderliche Bromsilberemulsion muss eine geringe Empfindlichkeit besitzen; man bedient sich daher bei der Herstellung eines sehr hellen roten oder eines grünen oder gelben Lichtes; letzteres muss durch eine Mattscheibe zerstreut werden.

Eigenschaften einer zur Farbenwiedergabe geeigneten Emulsion. Die Emulsion muss transparent, gleichmässig und ohne Körnung sein. Diesen Anforderungen entspricht eine bei höchstens 32 Grad hergestellte Emulsion.

Zusammensetzung der Emulsion:

A)	Destilliertes Wasser	90 ccm,
	Gelatine (Drescher)	4 g,
	Bromkalium	0,53 g,
	alkoholische Methylviolettlösung 1:500	3 ccm.
B)	Destilliertes Wasser	10 ccm,
	Silbernitrat	0,750 g.

Herstellung der Emulsion. Man nimmt zwei gewöhnliche Tintenflaschen und wickelt sie in Tuch, um die Temperatur möglichst gleichmässig zu erhalten. Man erwärmt sie auf 32 Grad. In eine der beiden Flaschen wird die Bromsalzlösung A gegossen; dann giesst man nach und nach die Lösung B unter kräftigem Schütteln hinzu. Nachdem die ganze Lösung B hinzugefügt wurde, schüttelt man nach dem Zukorken noch zwei Minuten.

Filtrieren der Emulsion. Man giesst die Emulsion auf ein Brewersches Filter unter Beibehaltung der Temperatur von 32 Grad. Als Filtrierstoff gebraucht man Glaswolle, welche zur Entfernung von Unreinigkeiten und Glasteilchen vorher mit destilliertem Wasser ausgespült wird. Die Emulsion wird in die zweite Flasche filtriert. Um Blasen zu vermeiden, empfiehlt es sich, einen bis zum Boden der Flasche reichenden Trichter zu verwenden.

Giessen der Emulsion. Die Emulsion wird auf eine, wie bei dem Kollodiumverfahren geputzte Platte gegossen. Man lässt etwas abfliessen und dann auf einer kalten Glasunterlage erstarren.

Waschen. Wenn die Gelatine erstarrt, aber noch nicht trocken ist, werden die Platten einige Sekunden in 95prozentigen Alkohol gelegt und dann eine halbe Stunde in fliessendem Wasser gewaschen.

Trocknen. Die gut gewaschenen Platten werden auf einem Trockenständer getrocknet, dann verpackt und an trockenem Orte, wo sie sich sechs Monate halten, aufbewahrt.

Sensibilisierung. Solche Platten könnten ohne weitere Sensibilisierung verwendet werden, allein sie würden eine zu lange Aufnahmezeit in Anspruch nehmen. Ihre geringe Empfindlichkeit kann erhöht werden, indem man sie eine Minute lang in folgende Lösung legt:

Destilliertes Wasser	50 ccm,
alkoholische Erythrosinlösung 1:500	0,25 ccm,
einprozentige Silbernitratlösung . .	20 ccm,
Ammoniak von 22 Grad	0,50 ccm.

Man lässt darauf die Platten, ohne abzuspülen, trocknen. Die so behandelten Platten halten sich höchstens zwei Tage.

Entwicklung. Die belichtete Platte muss mit einem weichen Pinsel abgestaubt werden, hauptsächlich, um darauf haftende Quecksilberspuren zu entfernen; darauf wird sie schnell in folgendes Bad getaucht:

A)	Wasser	35 ccm,
	Ammoniak von 22 Grad	2 „
	zehnprozentige Bromkaliumlösung .	10 „
B)	einprozentige wässerige Pyrogallussäurelösung	10 „

Zum Gebrauche mischt man A und B zu gleichen Teilen. Die Entwicklung muss innerhalb 15 bis 20 Sekunden vollendet sein. In keinem Falle darf die Platte länger als eine Minute in diesem Bade verweilen. Nach dem Entwickeln muss sorgfältig gewaschen und dann in folgender Lösung fixiert werden.

Wasser	100 ccm,
Fixiernatron	15 g.

Bei der sehr dünnen Gelatineschicht ist die Platte in 2 bis 3 Minuten fixiert. Nach dem Fixieren wird 5 Minuten in laufendem Wasser gewaschen. Die Farben erscheinen nach dem Trocknen. Sollten die Farben nicht genügend lebhaft sein, so kann man sie in der weiter unten erwähnten Weise verstärken. Man kann auch einen weniger energischen Entwickler anwenden, und zwar besonders, wenn man eine Ueberexposition befürchtet. In diesem Falle gibt folgende Vorschrift den geeigneten Entwickler:

Wasser	100 ccm,
kristallinisches Natriumsulfit . .	25 g,
Glycin	5 „
Kaliumkarbonat	25 „

Von dieser konzentrierten Lösung nimmt man 8 bis 10 ccm auf je 100 ccm Wasser. Die darin entwickelte Platte muss aus dem Bade genommen werden, sobald das Bild vollständig erscheint, jedoch sehr schwach ist.

Verstärkung. Sollten die Farben bei der ersten Entwicklung noch nicht erscheinen (was nicht ungewöhnlich ist), so verstärkt man in folgender Lösung:

Wasser . . . . 100 ccm,
Quecksilberchlorid . . . . . . 5 g,

bis das Bild vollkommen gebleicht ist. Darauf wird sorgfältig gewaschen und nochmals im Glycinentwickler entwickelt, dann gewaschen und getrocknet. Wenn die Entwicklung richtig ausgeführt wurde, kommt es selten vor, dass nach dieser ersten Verstärkung die Farben nicht erscheinen. Man kann in solchen Fällen, wenn es notwendig ist, ohne Nachteil nochmals in derselben Weise verstärken.

Prüfung des Bildes. Bevor man die zweite Verstärkung vornimmt, empfiehlt es sich jedoch, das Bild zu prüfen, denn man kann sich kein richtiges Urteil über dessen Wert bilden, solange es nicht mit einem schwarzen Firnis, welcher in optischem Kontakt mit dem Bilde steht, überzogen ist. Natürlich ist nach dem Firnissen an dem Bilde nichts mehr zu ändern. Man macht demnach folgende Probe: Auf das horizontal gehaltene Bild giesst man wenige Kubikcentimeter Benzin oder Xylol und bedeckt das Ganze mit einer schwarzen Gelatinefolie oder mit schwarzem Papier unter Vermeidung von Luftblasen. Das Bild wird nun unter entsprechendem Gesichtswinkel von der Glasseite betrachtet.

Um den richtigen Gesichtswinkel zu finden, stellt man sich in den Hintergrund eines beleuchteten Zimmers und lässt das von aussen kommende, von der Platte reflektierte Licht in das Auge fallen, was nach einigen Versuchen sehr leicht gelingt. Man kann auch auf andere Weise diese Prüfung vornehmen, indem man nämlich das Bild mit der Schicht nach unten in eine schwarze Hartgummi- oder Pappschale legt, in welcher sich eine 1 cm hohe Benzinschicht befindet. Durch Neigen der Schale nach einer Seite bildet das Benzin mit dem Bilde ein flüssiges Prisma und lässt die Farben in ihrer ganzen Lebhaftigkeit erscheinen. Haben sich bei dieser Prüfung die Farben als nicht lebhaft genug erwiesen, so schreitet man zu einer zweiten Verstärkung. Im entgegengesetzten Falle hat man nur noch das Bild auf der Gelatineseite mit einem in 2 bis 3 Stunden trocknenden schwarzen Alkoholfirnis zu übergiessen.

Fertigstellung des Bildes. Das Bild wird nun mit Kanadabalsam auf ein entsprechend grosses Prisma mit einem Winkel von etwa 10 Grad gekittet. Dieses geschieht, indem man das Prisma allmählich auf 70 bis 80 Grad C. erwärmt und auf dessen Mitte Kanadabalsam unter Vermeidung von Blasen

giesst. Der Ueberschuss an Kanadabalsam wird mittels Terpentinöls entfernt. Der höhere Teil des Prismas muss auf der rechten Seite des Bildes liegen, da dieses nicht umgekehrt ist. Es empfiehlt sich, das Ganze mit Papier zu umkleben, natürlich mit Ausnahme der zu projizierenden Teile.

Schlussbemerkungen. Bei strenger Befolgung der angegebenen Vorschriften und Manipulationen kann der Anfänger sicher auf günstige Resultate rechnen. Man wird dagegen einwenden, dass es sich nicht lohne, ein solches Bild zu machen, da man keine Vervielfältigung von demselben machen könne. Hierauf ist zu bemerken: Nur Geduld, vor 50 Jahren hat man sich mit einem Daguerreotyp zufrieden gegeben, heute müssen wir uns mit einer Lippmannschen Photographie begnügen.

Wer zum erstenmal ein farbiges Bild darstellt, ist von dem richtigen Erscheinen der einzelnen Farben derart überrascht, dass er mit erneutem Eifer in der Arbeit fortfährt. Allerdings hat man es auch mit einer geringen Empfindlichkeit der Platten zu tun. Man darf jedoch nicht vergessen, welche Aufnahmezeiten noch vor nicht langer Zeit erforderlich waren; eine Spektralaufnahme erforderte 1 Stunde zur Aufnahme; heute, mit den von uns angegebenen Vorschriften, genügen 30 Sekunden für das Spektrum des elektrischen Bogenlichtes von 12 Ampère Stromstärke, für das Sonnenspektrum genügen sogar 10 Sekunden. Bei den für Farbenaufnahmen zu wählenden Gegenständen, wie Blumen, Früchten u. s. w., ist jede beliebige Aufnahmezeit möglich. Die Aufnahmezeit beträgt hier 20 bis 40 Sekunden bei Anwendung einer Objektivöffnung $f/5,4$. Dieses Verfahren steht mithin hinsichtlich der Schnelligkeit dem Kollodiumverfahren absolut nicht nach.

Solche Platten können in Anbetracht des unendlich feinen Kornes beträchtliche Vergrösserungen ertragen, ohne bedeutenden Schärfeverlust. Wir wünschen nur das eine: Dass die Amateure für dieses Verfahren sich interessieren möchten; jeder wird zur Entwicklung des von Lippmann so geistvoll ersonnenen Werkes sein Scherflein beitragen. Vielleicht werden unsere Konstrukteure von Apparaten und Fabrikanten von Platten uns einige der beschriebenen Manipulationen ersparen.

XLVII. Kapitel.

Die Photographie mittels Röntgenstrahlen. Photographische Wirkung der Becquerelstrahlen und des Radiums.

Wenn auch die klassische Entdeckung Röntgens hinsichtlich der Photographie des Unsichtbaren erst seit 1896 datiert, so werden auf diesem Gebiete so viele und so mannigfache Studien und Untersuchungen gemacht, dass deren genaue Beschreibung für sich allein einen ganzen Band erfordern würde. Wie bekannt, erzeugen die durch einen starken Induktionsstrom erregten Crookesschen Röhren ein Licht, welches nicht allein sichtbare grünliche, sondern auch unsichtbare Strahlen (X-Strahlen genannt) enthält. Diese Strahlen durchdringen die gewöhnlich als undurchsichtig bezeichneten Körper, wie Papier, Holz, Gewebe, Haut, Muskeln u. s. w. Die Metalle sind für solche Strahlen mehr oder weniger undurchdringlich und auch gewöhnliches Glas ist wenig durchlassend. Die Muskeln und die Haut lassen diese Strahlen durch, während die Knochen relativ undurchdringlich sind; aus diesem Grunde lässt sich eben das Skelett lebender Wesen photographieren.

Zur Erzeugung des Stromes bedient man sich energisch wirkender Batterieen, wie der Bunsenschen und der Grenetschen Batterieen (mit Bichromat). Von diesen nimmt man eine Anzahl, welche nötig ist, um die Ruhmkorffsche Spule in Tätigkeit zu setzen. Die Ruhmkorffsche Spule muss Funken von mindestens 10 cm Länge geben; mit einer schwächeren Kraft ist man nicht sicher, eine gute und konstante Erregung der Crookesschen Röhren zu erzielen. Ausser den Batterieen, der Spule mit dazu gehörigem Unterbrecher, ist auch ein Rheostat für die Regelung des in die Röhre zu leitenden Stromes nötig. Nach Parzer-Mühlbacher erhält man die besten Radiographieen mit elektrostatischen Maschinen, System Wilmshurst, für diese Zwecke besonders konstruiert von Alfred Wehrsen, Berlin SO., Schlesische Strasse 31.

Die Crookesschen Röhren wurden seit der Entdeckung Röntgens wesentlich verbessert und lassen eine vollkommenere Ausnutzung der X-Strahlen zu. Bei den heute im Gebrauch

befindlichen Röhren ist ein birnenartiges, aus dünnerem, für die X-Strahlen sehr durchsichtigem, geblasenem Glase bestehendes Fläschchen vorhanden. In der luftleeren Röhre befinden sich die zwei Elektroden an den Wänden befestigt: die Anode oder positive Elektrode und die Kathode oder negative Elektrode. Die Kathode besteht aus einem, im Inneren in ein gebogenes Aluminiumscheibchen endigenden Platindraht. Die Anode endigt nach innen in ein Platinscheibchen, welches Gegenkathode oder Fokus genannt wird; dieser Fokus war bei den alten Crookesschen Röhren nicht vorhanden; die heutigen Röhren werden auch Fokusröhren genannt. Von solchen Fokusröhren wurden zahlreiche Formen erdacht, um eine möglichst vollkommene Ausnutzung der elektrischen Energie zu erreichen. Die an den Röhren vorgenommenen Verbesserungen und die Erhöhung der Spulenkraft ermöglichten eine wesentliche Verminderung der Aufnahmezeit bei X-Strahlenaufnahmen. Im Anfang erforderte die Aufnahme des Handskeletts einige Minuten, während heute nur wenige Sekunden ausreichend sind.

Die mit X-Strahlen erhaltenen Photographieen sind keine Bilder positiver Gegenstände, sondern Photographieen von Schatten. Legen wir z. B. in der Dunkelkammer eine offene Hand auf eine empfindliche Platte und belichten dieselbe dann kurz mit irgend einer gewöhnlichen Lichtquelle, so bekommen wir bei der Entwicklung ein negatives Bild, aber nicht der Hand selbst, sondern der Umrisse derselben. Aehnliches geschieht bei den Aufnahmen mittels X-Strahlen, nur erhält man, weil die Muskeln von diesen Strahlen durchleuchtet werden, ein Schattenbild der Knochen allein. Die Hand braucht in diesem Falle nicht auf die Platte gelegt zu werden, sondern man braucht sie nur auf den Schieber der Holzkassette zu legen, da das Holz, wie bereits erwähnt, für die X-Strahlen durchsichtig ist; auch kann man die Hand auf das schwarze Papier legen, in welchem die Platte eingewickelt ist, um denselben Effekt zu erreichen.

Die zu verwendenden Platten müssen hochempfindlich sein; da jedoch im allgemeinen grosse Formate erforderlich sind, so zieht man vielfach Bromsilberpapier vor, welches mittels einer Glasscheibe flach gelegt wird. Solches, für die Radiographie besonders geeignetes Papier findet man auch im Handel. Das Papier bietet unter anderem den Vorteil, dass es die direkte Betrachtung der Bilder erleichtert, während die

Bilder auf Platten erst auf Papier kopiert werden müssen, wodurch eine Umkehrung der Schatten und der Lichter stattfindet. Auf jeden Fall ist es gut, wie Professor Bonacini und Malagoli zuerst angegeben haben, hinter die in der Kassette sich befindende Platte eine Bleiplatte zu legen; dieses hat den Zweck, die Rückseite der Platte während der Aufnahme gegen die Einwirkung der X-Strahlen, welche Schleier hervorrufen würde, zu schützen, da das Blei für die X-Strahlen undurchdringbar ist. Die Entwicklung der Platten und der Papiere geschieht in der üblichen Weise; der Hydrochinonentwickler dürfte dabei vielleicht den Vorzug verdienen. Die Negative bedürfen fast immer einer Verstärkung. Die X-Strahlen verhalten sich bei der Bilderzeugung wie das gewöhnliche Licht.

Wir teilen jedoch nicht die von vielen geäusserte Ansicht, dass die Röntgenstrahlen bei der Erzeugung des latenten Bildes nur eine anfängliche Wirkung ausüben und nicht absorbiert oder in chemische Arbeit umgewandelt werden. Wie wir bereits an anderer Stelle erwähnten, muss die Entstehung des latenten Bildes als eine endothermische Erscheinung angesehen werden und kann daher keine Energie eine solche hervorrufen, ohne eine teilweise Absorption zu erfahren. Nun wird man sich fragen: Wie erklärt man sich die Tatsache, dass bei zwei aufeinander gelegten Bromsilber-Gelatineplatten das Tageslicht nur auf die obere, nicht aber, oder sehr wenig, auf die darunter liegende wirkt, während die Röntgenstrahlen auf eine grosse Anzahl aufeinander gelegter, empfindlicher Schichten die gleiche Wirkung wie auf die erste hervorzurufen vermögen?

Die Antwort ist nicht schwer. Man berücksichtige nur, dass die empfindliche Schicht der Bromsilber-Gelatineplatten für das Tageslicht undurchdringlich, für die Röntgenstrahlen dagegen fast vollkommen durchsichtig ist. Diese X-Strahlen, für welche die meisten Körper transparent sind, können nur in minimalem Grade von der Bromsilber-Gelatineschicht aufgehalten werden, so dass bei mehreren übereinander gelegten empfindlichen Schichten die Wirkung auf die erste, wie auf alle anderen zwar eine geringe, jedoch eine fast gleiche ist; natürlich kann man dabei nicht ins Unendliche gehen.

Wie bei der gewöhnlichen Photographie der Zusatz von Farbstoffen, welche die Fähigkeit besitzen, diejenigen Strahlen zu absorbieren, die von der empfindlichen Schicht nicht oder

nur in geringerem Grade absorbiert werden, eine Erhöhung der Empfindlichkeit der Schicht für solche Strahlen mit sich bringt, so ist es wahrscheinlich nicht unmöglich, dass auch für die Röntgenstrahlen eine Substanz zu finden sein wird, welche, vermöge einer grösseren Undurchsichtigkeit als die Bromsilberemulsion mit dieser innig vermischt, deren Empfindlichkeit zu erhöhen im stande sein wird. So lange wir aber keine solche, für die X-Strahlen undurchdringbare Substanz besitzen, vermöge welcher die Aufnahmezeit bedeutend reduziert werden kann, wird es sehr gut sein, sich fluorescierender Flächen zu bedienen, welche, in Berührung mit der empfindlichen Schicht gebracht, als Verstärker dienen. Die X-Strahlen haben bekanntlich ausser der photographischen auch eine sichtbare Wirkung, indem sie einigen Körpern, worunter in erster Linie das Baryumplatincyanür ($Ba\,Pt\,Cy_4 + 4\,H_2O$), fluorescierende Kraft verleihen. Wenn man eine Mischung dieser Substanz mit Gummi (oder besser, eine Auflösung derselben in einer Mischung von Kollodium und Amylacetat) auf einen weissen Karton giesst, so erhält man eine Fläche, welche die Eigenschaft besitzt, fluorescierend zu werden, wenn dieselbe der Ausstrahlung einer Crookesschen Röhre ausgesetzt wird, auch dann, wenn zwischen diese Röhre und die Fläche Körper gebracht werden, welche zwar für gewöhnliches Licht undurchdringbar, aber für X-Strahlen transparent sind. Auf diesen leuchtenden Schirm kann man somit die Schattenbilder der für die X-Strahlen undurchsichtigen Körper, wie auf die photographische Platte projizieren. So kann man z. B. das Skelett einer Hand oder den ganzen Körper einer vor dem Schirm aufgestellten Person mit freiem Auge wahrnehmen. Ausser dem Baryumplatincyanür, welches sehr teuer ist, verwendet man auch andere, billigere Substanzen, wie z. B. das von Edison vorgeschlagene wolframsaure Calcium und das von Dr. Melkebeke empfohlene Doppelsalz von Fluoruran und Fluorammonium zur Herstellung leuchtender Flächen. Zur Bestimmung der mit den verschiedenen Flächen erreichbaren Verstärkung des Bildes wurden Versuche mit gewöhnlichen und orthochromatischen Platten angestellt. Dabei verwendete man das Platincyanür der Firma Kahlbaum in Berlin und das wolframsaure Calcium sowohl von der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft (dasselbe besitzt ein ziemlich starkes Korn), als auch von der Firma Kahlbaum, welch letzteres nicht allein grössere Leuchtkraft besitzt, sondern auch

fast kornfrei ist, was für die Definition des Bildes von der grössten Wichtigkeit ist.

Um die verstärkende Wirkung dieser Salze genau zu bestimmen, überzog man damit geeignetes Papier; auch das Doppelsalz von Fluorammonium und Fluoruran kam zur Verwendung. Aus den so hergestellten Papieren wurden Streifen ausgeschnitten, welche auf einen Karton 13×18 derart aufgeklebt wurden, dass auch ein freier Raum zur Ermittlung der X-Strahlenwirkung allein frei blieb. Diesen freien Kartonstreifen bezeichnen wir mit Nr. 1, den Fluorammonium-, Fluoruranstreifen mit Nr. 2, den wolframsauren Calciumstreifen der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft mit Nr. 3, den von Kahlbaum mit Nr. 4, und schliesslich den mit Kahlbaums Platincyanür hergestellten Streifen mit Nr. 5. Um die Wirkung dieser Salze auf gewöhnliche und auf orthochromatische Platten zu ermitteln, wurde eine Platte 13×18 in zwei Teile geteilt, wovon die eine mit Erythrosinsilber für Gelb und Grün sensibilisiert wurde. Diese beiden Plattenhälften wurden nun mit dem oben erwähnten Karton in Berührung gebracht, in doppeltes schwarzes Papier eingewickelt und der Wirkung der X-Strahlen so ausgesetzt, dass dieselben vor Erreichung der Platte den Karton passieren mussten Es kam eine Spule von 10 cm Funkenlänge mit drehbarem Quecksilberunterbrecher zur Anwendung und die Crookessche Röhre wurde auf 25 cm Abstand von der Platte aufgestellt.

Nach der Entwicklung kamen deutliche Unterschiede zum Vorschein und konnte die mit den verschiedenen leuchtenden Flächen erzielte Intensität des Silberniederschlages mit ziemlicher Genauigkeit ermittelt werden. Aus der nachstehenden Tabelle sind die Resultate ersichtlich. Die Nummern 1 bis 5 beziehen sich auf gewöhnliche, die Zahlen 6 bis 10 auf orthochromatische Platten:

	Nr.		Nr.	
Ohne leuchtende Fläche	1	1,0	6	1,5
Fluorammonium, Fluoruran	2	0,5	7	1,0
wolframsaures Calcium (A. E.-G.)	3	2,0	8	2,5
„ „ (Kahlbaum)	4	4,3	9	5,0
Baryumplatincyanür (Kahlbaum)	5	0,5	10	14,0

Aus dieser Tabelle ergeben sich die folgenden, für die Praxis hochwichtigen Schlussfolgerungen:

1. Die orthochromatischen Platten sind sowohl mit, als auch ohne leuchtende Fläche bedeutend empfindlicher. Es können jedoch nur die Erythrosinsilberplatten Verwendung finden; wie es scheint, dürfte daher die Empfindlichkeitserhöhung dem Leuchtvermögen des Erythrosins zuzuschreiben sein.

2. Das Fluorammonium-Fluoruran reduziert die Wirkung der Strahlen auf die Hälfte bei gewöhnlichen und auf zwei Drittel bei orthochromatischen Platten, weshalb dessen Verwendung unzweckmässig erscheint.

3. Durch das wolframsaure Calcium von der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft und von Kahlbaum wird die Wirkung der Strahlen um das Vierfache erhöht; aber auch bei orthochromatischen Platten wird dieselbe ganz bedeutend vermehrt.

4. Das Baryumplatincyanür führt zu sehr interessanten Resultaten. Bei den, wie bekannt, für Gelb und Grün fast unempfindlichen gewöhnlichen Platten beobachtet man keine verstärkende Wirkung. Daraus würde sich also ergeben, dass die leuchtende Fläche die X-Strahlen grösstenteils in gelbgrünes, fluorescierendes Licht verwandelt. Bei den orthochromatischen Platten ist dagegen die Wirkung am stärksten. Es ergibt sich daraus, dass die Verwendung von orthochromatischen Platten mit Platincyanürleuchtfläche bei den Untersuchungen mit X-Strahlen am empfehlenswertesten ist.

Was das Korn des Bildes anbelangt, so ist dasselbe bei sämtlichen Leuchtflächen, mit Ausnahme des wolframsauren Calciums von Kahlbaum, das gleiche; mit dem letzteren (Nr. 4 und 9) macht sich nur das Korn der Platte bemerkbar, aber kein anderes. Im ganzen kann man also sagen, dass bei Verwendung der Platincyanürleuchtfläche und orthochromatischen gelb- und grünempfindlichen Platten die besten Resultate zu erzielen sind. Das neue Kahlbaumsche wolframsaure Salz ist der beste und billigste Ersatz für Platincyanür und bietet noch den Vorteil, dass es auch mit gewöhnlichen Platten verwendet werden kann und kein Korn gibt.

Eine sehr wichtige, bei radiographischen Aufnahmen zu beobachtende Vorsicht ist die Trockenheit des Arbeitsraumes. Es wurde nachgewiesen, dass eine der häufigsten Ursachen von Schleierbildung in radiographischen Negativen in der Luftfeuchtigkeit zu suchen ist, weil, wie Herr Schmid bewiesen hat, in einem feuchten Raume eine grössere Zerstreuung der Strahlen erfolgt (Revue Suisse de Phot.“ 1902, S. 543). In

der Tat sind an schönen sonnigen Tagen leichter gute, radiographische Aufnahmen zu erhalten als an Regentagen.

* * *

Aehnlich den Röntgenstrahlen sind unter gewissen Gesichtspunkten die sogen. Becquerelstrahlen, von ihrem Erfinder so genannt. Solche Ausstrahlungen beobachtet man bei manchen Körpern, hauptsächlich aber bei dem Element Radium, welches vor einigen Jahren von Curie entdeckt und aus einem Uranmineral gewonnen wurde. Die Ausstrahlungen des Radiums sind für das Auge unsichtbar und besitzen die Eigenschaft, verschiedene undurchsichtige Körper zu durchdringen; sie durchdringen sogar viele, für die X-Strahlen undurchdringbare Körper, wie Blei, wenn die Wirkungsdauer eine genügende ist. Die Ausstrahlungen des Radiums sind nicht durch irgend eine Energie hervorgerufen, sondern als eine dem Radium selbst anhaftende Eigenschaft zu betrachten. Das merkwürdigste, ein Geheimnis bildende, ist die Unerschöpflichkeit dieser Ausstrahlungen.

Dieses Verhalten des Radiums stellt die einzige, mit der Theorie der Erhaltung der Energie in Widerspruch stehende Tatsache dar, weil die durch Radium übertragene Energie (dass es sich um Energie handelt, beweisen die chemischen und auch die endothermischen Erscheinungen, welche es hervorzurufen im stande ist) nicht als Umwandlung irgend einer anderen Energie zu betrachten ist. Es wird vielfach auch angenommen, dass es sich nicht um Energie-, sondern um Substanzausstrahlung handelt; auf jeden Fall sind die Verluste nur minimal, da selbst nach vielen Jahren kein Gewichtsverlust zu beobachten ist; ein Gewichtsverlust würde demnach vielleicht erst nach Jahrhunderten zu beobachten sein, was jedoch in keinem Zusammenhang mit der beträchtlichen Wirkung des Radiums steht.

In Anbetracht der konstanten Wirkung des Radiums und seiner Eigenschaft, lichtempfindliche photographische Platten mit Leichtigkeit zu beeinflussen, schlug Professor L. Vidal dasselbe als Normal-Lichtquelle bei der Sensitometrie vor. Analog dem Radium verhält sich jedoch in geringerem Grade das ebenfalls von Curie entdeckte neue Element Polonium, sowie das Thorium und, jedoch in bedeutend schwächerem Grade, auch das Uran.

Becquerel entdeckte die bei Uranverbindungen auftretende, mit Radioaktivität bezeichnete Erscheinung. Das

Radium befindet sich sowohl als solches, wie auch als Bromid im Handel; vorläufig ist jedoch dessen Preis sehr hoch. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass die Radiumausstrahlungen sich aus drei Strahlenarten zusammensetzen: Alpha, Beta, Gamma. Diese Trennung wird durch einen Magneten bewirkt, durch welchen die Betastrahlen am meisten, die Gammastrahlen gar nicht abgelenkt werden.

Die Alphastrahlen besitzen eine geringe, durchdringende Kraft; sie werden von einer äusserst dünnen Aluminiumplatte aufgehalten. Die Betastrahlen durchdringen eine Bleiplatte von 1 mm Dicke und die Gammastrahlen sogar eine solche von 5 bis 6 cm. Das Radium überträgt seine radioaktiven Eigenschaften auf alle in seiner Umgebung sich befindenden Körper. Nach Curie würde man annehmen müssen, dass es sich um ein aus Radiumdämpfen bestehendes, äusserst dünnes Gas handelt. Diese Dämpfe durchdringen nicht das Glas, wie die Alpha-, Beta- und Gammastrahlen und können daher in einer beliebigen Flasche aufbewahrt und auch angesammelt werden. Eben diese Dämpfe regen die Phosphoreszenz gewisser Substanzen (Schwefelzink) an und verleihen gewissen anderen Körpern die Radioaktivität. Auf die photographischen Platten üben die Radiumstrahlen schnell einen Eindruck aus. Mit dem Radium kann man daher wie mit den X-Strahlen radiographische Aufnahmen machen, welche sich jedoch wegen des geringen Leuchtzentrums auf kleinere Gegenstände beschränken.

XLVIII. Kapitel.

Photochemische und thermophotochemische Betrachtungen[1].

Als Anhang zu diesem Handbuche der photographischen Chemie haben wir unsere photochemischen und thermophotochemischen Betrachtungen aufgenommen, wobei wir den Zweck verfolgen, den Zusammenhang zwischen den, durch Licht-

1) „Gazzetta Chimica Italiana" 1896; „Phot. Koresp." 1897: Aufsatz, prämiiert von der Photographischen Gesellschaft in Wien.

einwirkung hervorgerufenen chemischen Erscheinungen und den dabei obwaltenden thermochemischen Verhältnissen festzustellen. Aus der Originalarbeit entnehmen wir nur einige, im Kapitel über das latente Bild entwickelte photochemische Betrachtungen. Diese Betrachtungen beziehen sich auf sämtliche, in der Photographie verwendeten lichtempfindlichen Substanzen, und haben demnach, wie sich ein jeder überzeugen kann, nicht allein in theoretischer Hinsicht, sondern auch in praktischer Beziehung einen grossen Wert bei der Herstellung von lichtempfindlichen Mischungen. Wir bringen in Erinnerung, dass man die unter Wärme-Entwicklung vor sich gehenden Reaktionen exothermisch, diejenigen, bei welchen Wärme absorbiert wird, endothermisch nennt.

In dieser Arbeit haben wir es uns zur Aufgabe gemacht, die hauptsächlichsten Lichterscheinungen, auf welche das wunderbare Werk der Photographie aufgebaut ist, ganz besonders vom thermochemischen Standpunkte in wissenschaftlichem Sinne zu studieren. Bisher hat man dem Zusammenhange zwischen den durch Lichteinwirkung hervorgerufenen Erscheinungen und der dabei frei werdenden oder absorbierten Wärmemenge nur ein geringes Augenmerk zugewendet.

Es gibt allerdings Körper, deren Zersetzung eine relativ grosse Energie erfordert, welche aber dessenungeachtet bedeutend lichtempfindlicher sind, als andere Körper, deren Zersetzung weniger endothermisch oder exothermisch ist. Es steht jedoch fest, dass, wenn bei einem gegebenen empfindlichen Körper (d. h. einem solchen, der die Fähigkeit besitzt, die Lichtenergie in chemische Energie umzuwandeln) die einfache Zersetzung in Reaktion umgewandelt wird und letztere eine geringere Energiesumme in Anspruch nimmt, als erstere, die Lichtwirkung um so stärker auftritt, je geringer die bei der Reaktion erforderte Wärmemenge ist. Man hat sogar behauptet, dass das Licht überhaupt nicht fähig sei, endothermische Erscheinungen hervorzurufen, sondern nur exothermische, bei welchen es nur die Reaktion anregt, ohne irgend welche Arbeit zu leisten.

Eine eingehendere Untersuchung der hauptsächlichsten, vom Lichte hervorgerufenen Erscheinungen, sei es in der Natur (Zersetzung der Kohlensäure in den grünen Chlorophyllteilen der Pflanzen), sei es auf dem Gebiete der Photographie, schliesst unseres Erachtens diese Annahme gänzlich aus; wir wiederholen aber, dass die Veränderung der thermochemischen

Bedingungen von grossem Einfluss auf die Empfindlichkeit eines und desselben lichtempfindlichen Körpers ist. Solche Substanzen, welche die Zersetzung der lichtempfindlichen Körper durch das Licht erleichtern, nennt man in der photographischen Sprache chemische Sensibilisatoren. Es wurde schon früher erwähnt, dass die Hauptwirkung der chemischen Sensibilisatoren in der Umwandlung einer endothermischen Zersetzung in exothermische oder weniger endothermische Reaktion besteht.

Wollte man auch annehmen, dass das Licht endothermische Erscheinungen hervorzurufen vermag, so steht doch ausser Frage, dass diese, aus einfachen Zersetzungen bestehenden endothermischen Erscheinungen nur in geringem Grade durch das Licht hervorgerufen werden können. Dieses ist hauptsächlich dem Umstande zuzuschreiben, dass das physikalische Agens Licht im Gegensatze zu den beiden anderen Agentien Wärme und Elektrizität die Körper wohl zersetzen kann, aber nicht die Eigenschaft besitzt, die Zersetzungsprodukte auszuscheiden oder vollkommen zu trennen, wie es die beiden anderen tun, so dass, wenn das eine oder das andere Zersetzungsprodukt nicht an und für sich die Eigenschaft besitzt, leicht ausgeschieden zu werden, was in Wirklichkeit selten zutrifft, so sind diese Zersetzungsprodukte in Gegenwart eines der beiden anderen bestrebt, die umgekehrte Reaktion exothermisch hervorzurufen, d. h. sich wieder zu verbinden. Man kann also behaupten, dass eine einfache endothermische Zersetzung durch das Licht im allgemeinen nur begonnen werden kann. Nehmen wir z. B. absolut reines Chlorsilber, einen der empfindlichsten Körper, und setzen wir es nach dem Schmelzen bei Abwesenheit jeder Substanz, die einen Einfluss auf dasselbe ausüben könnte (also auch Wasserdämpfe), dem Lichte aus, so lässt es keine sichtbare Veränderung erkennen. Dies geschieht, weil das bei der ersten Zersetzung frei werdende Chlor sofort von der Chlorsilbermasse absorbiert wird und eine entgegengesetzte Wirkung ausübt, so dass bald ein durch das Licht nicht zerstörbarer Gleichgewichtszustand eintritt. Ist aber Wasserdampf gegenwärtig, so verbindet sich das Chlor mit Wasser, was durch das Licht ganz bedeutend unterstützt wird, zu Salzsäure und auf diese Weise wird die entgegengesetzte Reaktion verhindert. Die Reaktion zwischen Chlorsilber und Wasser am Lichte kann durch die Gleichung veranschaulicht werden:

$$2\,AgCl + H_2O = Ag_2 + 2\,HCl + O.$$

In der Tat wird aber kein Silber frei, weil das bei der Zersetzung entstehende Silber sich mit dem noch unzersetzten Chlorsilber zu Silbersubchlorid (Ag_2Cl) verbindet. Letzteres ist ziemlich lichtbeständig, und genügt für dessen Zersetzung am Lichte nicht mehr Wasserdampf allein, sondern es erfordert vielmehr die Gegenwart chemischer Sensibilisatoren. Das Silbersubchlorid ist eine violette Verbindung; dass eine solche auch wirklich besteht, geht aus der Tatsache hervor, dass bei Behandlung des vom Lichte zersetzten Chlorsilbers mit Salpetersäure kein Silberteilchen aufgelöst wird. Bei Bromsilber hat man eine analoge Reaktion:

$$2\,AgBr + H_2O = Ag_2 + 2\,HBr + O.$$

Betrachtet man die angegebenen Reaktionen vom thermochemischen Gesichtspunkte, so ergibt sich, dass zur Vollziehung der ersten Reaktion 48,7, bei der zweiten aber 51,4 Wärme-Einheiten erforderlich sind. Wenn man noch berücksichtigt, dass der frei werdende Sauerstoff im Entstehungsstadium mit den in der Luft schwebenden, oder dem Silbersalze beigemengten organischen Stoffen Verbindungen eingehen kann (da das Oxydationsbestreben der organischen Stoffe durch das Licht erhöht wird), wobei eine gewisse Wärmemenge entwickelt wird, so ergibt sich, dass die zur Vollziehung der Reaktion erforderliche Energie noch weiter herabgemindert wird und infolgedessen bedeutend geringer ist, als die bei der Zersetzung von Chlor- und Bromsilber erforderliche Energie.

Der Wasserdampf erleichtert demnach in doppelter Hinsicht die Zersetzung: Erstens verhindert derselbe die Wirkung des Halogens, welches bei der Zersetzung entsteht und verhindert somit, dass die Zersetzung auf das Anfangsstadium beschränkt werde; zweitens verwandelt er die Zersetzung in eine Reaktion, welche eine geringere chemische Arbeit erfordert, infolgedessen auch die dazu erforderliche Lichtenergie geringer und die Zersetzung erleichtert wird. Angenommen, dass die Silberhaloïdsalze (Chlorid, Bromid, Jodid) in gleichem Grade die Fähigkeit besitzen, die Lichtenergie in chemische Energie zu verwandeln, so erscheint es uns sehr wichtig, zu ermitteln, welchem Umstande ihre verschiedene Zersetzbarkeit am Lichte zuzuschreiben ist.

Wir haben weiter oben gesehen, dass zur Erzeugung der Reaktion zwischen Bromsilber und Wasserdampf eine etwas grössere Energiemenge erforderlich ist, als bei dem Chlorsilber.

Der Unterschied (3,6 Wärme-Einheiten) ist jedoch so gering, dass derselbe kaum in Betracht kommen kann. Man kann dagegen annehmen, dass die geringere Zersetzbarkeit des Bromsilbers, der leichteren Zersetzbarkeit der Bromwasserstoffsäure durch Licht gegenüber derjenigen der Salzsäure zuzuschreiben ist, weil, wenn die Bromwasserstoffsäure zur Zersetzung neigt, das Bromsilber zur Wiederherstellung bestrebt ist; daraus ergibt sich die schwierigere und beschränkte Zersetzung des Bromsilbers.

Die Zersetzbarkeit des Jodsilbers am Lichte in Gegenwart von Wasserdampf ist noch viel geringer als bei Chlor- und Bromsilber. Auch in diesem Falle ist die viel geringere Lichtempfindlichkeit der grösseren Zersetzbarkeit der bei der Reaktion entstehenden Jodwasserstoffsäure und nicht etwa der bei der Zersetzung erforderlichen grösseren Energiemenge zuzuschreiben, weil auch hier der Unterschied ein viel zu geringer ist.

Es ist übrigens bekannt, dass selbst die wässerige Jodwasserstoffsäure allein durch Licht unter Freiwerden von Jod zersetzt wird, und dass sämtliche Jodide und Jodverbindungen im allgemeinen mehr oder weniger dem Lichteinflusse unterliegen. Aus diesem Grunde üben Wasserdampf und andere Körper, welche die Fähigkeit haben, Jod in Jodid oder in andere Verbindungen umzuwandeln, keine bemerkenswerte sensibilisierende Wirkung auf Jodsilber aus.

Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber finden in der Photographie eine ausgedehnte technische Verwendung; aber man kann sagen, dass bei jedem derselben die, gegenüber den beiden anderen, im höchsten Grade vorhandenen Eigenschaften ausgenutzt werden. So besitzt das Chlorsilber im höchsten Grade die Eigenschaft, sich am Lichte zu zersetzen; die Zersetzung kann bis zur Erlangung deutlicher Bilder fortgesetzt werden, weshalb das Chlorsilber bei der Herstellung direkter Drucke Verwendung findet. In der Praxis wird jedoch nicht das Chlorsilber allein zu diesem Zwecke verwendet, sondern es werden andere, als chemische Sensibilisatoren wirkende Substanzen zugesetzt, welche durch ihr Bestreben, sich mit Chlor zu verbinden, mit Leichtigkeit das bei der Zersetzung entstehende Chlor aufnehmen und dadurch die Zersetzung selbst unterstützen. Diese Sensibilisatoren verhindern ferner, dass die Zersetzung sofort nach Entstehung von Subchlorid aufgehalten werde und es kann dieselbe somit zur Erreichung einer viel grösseren Intensität des Bildes fortgesetzt werden.

Man kann sich zu diesem Zwecke verschiedener Substanzen, wie Ammoniak, salpetrigsauren Kali, Silbernitrat und gewisser organischer Silbersalze, besonders der citronen-, wein-, milchsauren und anderer Silberverbindungen, besonders des Silberalbuminats bedienen. Betrachten wir nun die zwischen dem, unter dem Lichteinflusse aus Chlorsilber frei werdenden Chlor und den chemischen Sensibilisatoren vor sich gehende Reaktion.

Bei Ammoniak und salpetrigsaurem Kali finden wahrscheinlich folgende Reaktionen statt:

$$3\,Cl + H_3N = 3\,HCl + N$$

$$Cl_2 + KNO_2 + H_2O = 2\,HCl + KNO_3.$$

Bei diesen beiden Reaktionen übersteigt die entwickelte Wärme die durch die Zersetzung des Chlorsilbers absorbierte, so dass die Wirkung des Lichtes in Gegenwart solcher Sensibilisatoren nur eine exothermische ist und infolgedessen nur als Anreger zu betrachten ist. Man muss jedoch die Fälle unterscheiden, ob das Licht als Anreger in einer exothermischen Verbindung oder ob es in einer Reaktion zur Wirkung kommt, die wohl exothermisch ist, aber durch das Zusammentreffen von endothermischen Zersetzungen und von exothermischen Verbindungen zu stande kommt. Im ersten Falle (welcher sich beispielsweise bei der Verbindung von Chlor mit Wasserstoff ereignet) kann man annehmen, dass das Licht im wahren Sinne des Wortes als Anreger wirkt.

Wo es sich dagegen um eine Reaktion handelt und diese der endothermischen Zersetzung des empfindlichen Körpers untergeordnet ist, muss man annehmen, dass eine gewisse Menge von Lichtenergie absorbiert und in chemische Energie verwandelt werde, und dass erst in der Folge das Licht nur als Anreger wirke, da die zur Fortsetzung der begonnenen Reaktion erforderliche Energie durch die Wirkung der Zersetzungsprodukte auf den gegenwärtigen chemischen Sensibilisator entwickelt wird. Versuchen wir nun die Wirkungsweise der chemischen, aus Silberverbindungen bestehenden Sensibilisatoren zu erklären, da diese in der Praxis wegen der grösseren Intensität der mit ihnen hergestellten Bilder am meisten gebraucht werden.

Hinsichtlich des Silbernitrates pflegt man in den chemisch-photographischen Abhandlungen zu sagen, dass seine sensibilisierende Wirkung dadurch entsteht, dass es durch Chloraufnahme das Chlorsilber wieder herstellt, welches dann

zersetzt werde. Diese Erklärung scheint nicht richtig zu sein; die Erscheinung ist viel komplizierter als es scheint, wobei die Wasserdämpfe und die organischen Stoffe eine bedeutende Rolle spielen. Die Wasserdämpfe verwandeln das Chlor in Salzsäure, welche das Silbernitrat mit grosser Leichtigkeit in Chlorsilber verwandelt. Die organischen Stoffe können in zweierlei Art zur Wirkung kommen: entweder durch Umwandlung des Chlors in Salzsäure oder infolge Oxydierung durch den nach folgender Reaktion frei werdenden Sauerstoff:

$$Cl + AgNO_3 = AgCl + NO_2 + O.$$

Diese Reaktion ist an sich endothermisch, wird aber exothermisch, sobald man annimmt, dass sie in Gegenwart von organischen Stoffen vor sich geht, welche die Fähigkeit besitzen, den daraus sich entwickelnden Sauerstoff und eventuell auch die Verbindung NO_2 zu absorbieren.

Ausser diesen dürften noch andere Reaktionen vor sich gehen. Das Silbernitrat zeigt selbst in reinem Zustande eine schwache Lichtempfindlichkeit, in Gegenwart von Silbersubchlorid und von organischen Stoffen erhöht sich dessen Zersetzbarkeit bedeutend, wobei sowohl Reduktionsprodukte (Silbernitrit oder andere) entstehen können, welche mit grosser Leichtigkeit Chlor aufzunehmen und infolgedessen als energische Sensibilisatoren des Chlorsilbers zu wirken im stande sind, als auch metallisches Silber, welches die Intensität des Bildes erhöht.

Weiter oben haben wir darauf hingewiesen, dass auch das Silbersubchlorid auf das Silbernitrat reduzierend wirken kann. Dabei entsteht wahrscheinlich Silberoxychlorid ($AgOCl$), dessen Bildung vielfach bei der Lichteinwirkung auf Chlorsilber angenommen wird.

Carey Lea hat nachgewiesen, dass diese Annahme eine irrige ist; wir vertreten die Ansicht, dass dieses Oxychlorid, dessen Existenz durch zahlreiche eingehende Untersuchungen nachgewiesen zu sein scheint, nur infolge der Wirkung von Subchlorid auf Silbernitrat unter Mitwirkung des Lichtes entstehen kann. Aus dem Gesagten geht hervor, dass die beim Belichten eines Chlorsilber- und silbernitrathaltigen Papiers vor sich gehenden Reaktionen zahlreich und komplizierter Art sein müssen. Die algebraische Summe der bei den einzelnen Erscheinungen verbrauchten und erzeugten Wärmeeinheiten ist zweifelsohne positiv. Diese Reaktionen zusammengenommen, stellen daher eine vollständig exothermische Erscheinung dar, welche unter Mitwirkung des Lichtes

viel leichter vor sich gehen kann, als die endothermische Zersetzung des Chlorsilbers.

Untersuchen wir nun das Verhalten der Mischungen von Chlorsilber mit citronensaurem und weinsaurem Silber oder Silberalbuminat am Lichte. In der Praxis findet namentlich die Mischung von Chlorsilber mit citronensaurem Silber und Silberalbuminat eine ausgedehnte Verwendung; und tatsächlich enthält ein grosser Teil der empfindlichen Papiere eine dieser beiden Mischungen.

Das citronensaure Silber und überhaupt sämtliche organische Silbersalze besitzen eine geringere Lichtempfindlichkeit als Chlorsilber, geben jedoch auch allein verwendet bei entsprechend langer Belichtung ein sehr intensives Bild, und zwar ein viel intensiveres, als das reine Chlorsilber. Man kann annehmen, dass bei der Zersetzung am Lichte im ersten Stadium gefärbte Silbersubsalze zugleich mit organischen Zersetzungsprodukten entstehen, und dass ein Freiwerden von metallischem Silber erst später stattfindet. Die Zersetzung organischer Silbersalze zu Silber und anderen Verbindungen, muss im allgemeinen als exothermisch angenommen werden; die bei der Zersetzung entstehenden Körper haben auf jeden Fall auf das Silber keinen Einfluss mehr, aus welchem Grunde die Zersetzung sehr weit fortschreiten kann. In der Praxis werden organische Silbersalze wegen ihrer langsamen Schwärzung niemals allein, sondern stets in Mischung mit Chlorsilber verwendet. Diese Mischung schwärzt sich sehr schnell und liefert kräftige Bilder, wie solche in der Praxis erforderlich sind. Das bei der Zersetzung des Chlorsilbers frei werdende Chlor wird durch das citronensaure Silber energisch absorbiert, wodurch eine konstante Wiederentstehung von Chlorsilber so lange vor sich geht, bis das ganze vorhandene organische Silbersalz zersetzt ist. Bei anderen organischen Silberverbindungen findet ein analoger Vorgang statt[1].

* * *

In der photographischen Technik verwendet man ausser den Silbersalzen auch noch andere lichtempfindliche Mischungen und Salze, darunter hauptsächlich die Eisensalze und die Mischung

1) In der Originalarbeit besprachen wir auch das Brom- und Jodsilber und die in der photographischen Praxis verwerteten Eigenschaften dieser beiden Körper. Wir übergehen daher hier diesen Gegenstand, zumal derselbe in diesem Buche schon an anderer Stelle behandelt wurde.

von Kalium- oder Ammoniumbichromat mit gewissen organischen Stoffen. Von den Eisensalzen kommt das Eisenchlorid in Mischung mit gewissen organischen Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure oder direkt die Eisensalze dieser Säuren, d. h. das oxalsaure, weinsaure oder citronensaure Eisen in Betracht. Das Eisenchlorid hat für sich eine geringe Lichtempfindlichkeit, am Licht zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$Fe_2\,Cl_6 = 2\,Fe\,Cl_2 + Cl_2.$$

Diese Zersetzung kann jedoch nur in geringem Grade vor sich gehen, da das frei werdende Chlor grosses Bestreben zeigt, sich mit dem Eisenchlorür zu Eisenchlorid wieder zu verbinden. Setzen wir jedoch dem Eisenchlorid Substanzen zu, welche Chlor aufzunehmen vermögen, und verwandeln wir somit die einfache endothermische Zersetzung in eine weniger endothermische, oder besser, in eine exothermische Reaktion, so geht die Zersetzung des Eisenchlorides schnell und vollkommen vor sich. Unter allen Mischungen erweist sich diejenige von Eisenchlorid mit Oxalsäure als die empfindlichste. Die zwischen Eisenchlorid und Oxalsäure vor sich gehende Reaktion kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$Fe_2\,Cl_6 + H_2\,C_2\,O_4 = 2\,Fe\,Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,H\,Cl.$$

Geht diese Reaktion in Gegenwart von Feuchtigkeit vor sich, so ist sie exothermisch, weil in diesem Falle die sich bildende Salzsäure beim Auflösen zu einer beträchtlichen Wärme-Entwicklung Anlass geben kann, während sie endothermisch ist, wenn man annimmt, dass sie bei Abwesenheit von Wasserdampf vor sich geht. In der Praxis bestätigt es sich, dass die beschriebene Reaktion in Gegenwart von Feuchtigkeit auch freiwillig (wenn auch sehr langsam) vor sich geht, während in vollkommen trockenen Räumen die Haltbarkeit der Mischung von Eisenchlorid mit Oxalsäure eine unbegrenzte ist und nur das Licht oder eine andere Energieform können eine Veränderung hervorrufen. Diese Verschiedenheit des Verhaltens findet somit in den thermochemischen Betrachtungen ihre Erklärung.

An Stelle der Mischung von Eisenchlorid und Oxalsäure verwendet man häufig in der Praxis das Ferrioxalat von der Formel $Fe_2\,(C_2\,O_4)_3$. Im Dunkeln aufbewahrt, hält sich die Substanz gut, während sie durch Lichteinwirkung zu Ferrooxalat zersetzt wird. Die folgende Gleichung erklärt den Vorgang:

$$Fe_2\,(C_2\,O_4)_3 = 2\,Fe\,C_2\,O_4 + 2\,CO_2.$$

Das Ferrooxalat, dessen Lösung stark reduzierend wirkt, kann aus gewissen Matallsalzen das Metall reduzieren; es kann z. B. Platinchlorür $PtCl_2$, Silbernitrat und auch gewisse Quecksilberverbindungen reduzieren. (Siehe unsere Studie über Photochemie der Quecksilbersalze, „Photographische Korrespondenz“, Juli 1895 und „Photographische Chemie“, Bd. 2.) Bestreicht man mittels eines Pinsels ein Blatt Papier guter Qualität mit konzentrierter Ferrioxalatlösung, so erhält man eine lichtempfindliche Oberfläche. Das durch Lichteinwirkung entstehende Bild besteht aus Ferrooxalat und kann durch Behandlung des Papiers mit gewissen, reduzierbares Metallsalz enthaltenden Flüssigkeiten verstärkt werden; solche Flüssigkeiten enthalten ausser dem Metallsalz auch andere, die Auflösung des für sich fast unlöslichen Ferrooxalates fördernde Substanzen (alkalische Oxalate) oder solche, die es in Oxyd oder Karbonat umwandeln, welch letztere allerdings unlöslich sind, jedoch stark reduzierend wirken.

Das sogen. Platinpapier erhält man, indem die Papieroberfläche mit einer gemischten Lösung von Ferrioxalat und Kaliumplatinchlorür ($PtCl_2 2KCl$) bestrichen wird. Setzt man das Papier unter einem Negativ dem Lichte aus, so entsteht an den belichteten Stellen Ferrooxalat; taucht man nun das Papier in eine Kaliumoxalatlösung, so hat das Ferrooxalat das Bestreben, in Lösung überzugehen, und reduziert somit sofort das im Papier vorhandene Platinsalz zu metallischem Platin. Das vorher kaum sichtbare Bild erscheint nach dieser Behandlung tief schwarz. Die Reduktion kann auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit allein vor sich gehen, indessen wegen der Unlöslichkeit des Ferrooxalates nicht sofort, sondern nur sehr langsam.

Die bei dem Platinpapier vor sich gehenden Reaktionen sind folgende: Am Lichte zersetzt sich das Ferrioxalat zu Ferrooxalat und Kohlensäure:

a) $3 Fe_2(C_2O_4)_3 = 6 FeC_2O_4 + 6 CO_2$.

Das Ferrooxalat reduziert dann das Platinsalz, wobei wieder Eisenoxydsalze entstehen:

b) $6 FeC_2O_4 + 3 PtCl_2 = 2 Fe_2(C_2O_4)_3 + Fe_2Cl_6 + 3 Pt$.

Das mit Ferrioxalat bestrichene, dunkel aufbewahrte Papier hält sich lange unverändert; die Zersetzung des Ferrioxalates nach der Gleichung a) ist wahrscheinlich endothermisch. Das mit einer Mischung von Ferrioxalat und Platinchlorür hergestellte Platinpapier hält sich ziemlich gut, wenn es

vollkommen trocken und im Dunkeln aufbewahrt wird; es verändert sich jedoch in Gegenwart von nur geringen Spuren Feuchtigkeit. In diesem Falle dürfte folgende, jedenfalls exothermische Reaktion vor sich gehen:

c) $Fe_2'(C_2O_4)_3 + 3\,PtCl_2 = Fe_2Cl_6 + 6\,CO_2 + 3\,Pt.$

Wenn auch die, bei der in Gegenwart von Feuchtigkeit vor sich gehenden Reaktion c) entsprechende Wärmemenge infolge der grösseren Wärme-Entwicklung bei der Auflösung des Eisenchlorides grösser ist, so kann man doch mit Bestimmtheit annehmen, dass die Reaktion exothermisch ist, und wenn sie nur in Gegenwart von Feuchtigkeit vor sich geht, so erklärt sich dies nur aus der Tatsache, dass die beiden Körper Ferrioxalat und Platinsalz nur in gelöstem Zustande aufeinander reagieren können. Die Lichtempfindlichkeit der Eisenoxydsalze wird auch bei anderen Papieren, und zwar bei dem Reproduktionspapier für Zeichnungen (cyanographische und heliographische Papiere) verwertet. Hierüber handelt der II. Band der „Photographischen Chemie", in welchem der Positivprozess und die Reproduktionsverfahren für Zeichnungen zur Erläuterung gelangen.

* * *

Zur Vervollständigung unserer Angaben hinsichtlich der in der photographischen Praxis verwendeten lichtempfindlichen Substanzen erwähnen wir noch die Mischung der Alkalibichromate mit Kolloïdstoffen, welche in Anbetracht ihrer ausgedehnten Anwendung in den photomechanischen Prozessen (Lichtdruck, Photogravüre, Phototypographie u. s. w.) von grossem praktischen Werte ist. Ueberzieht man ein Blatt Papier oder eine Glasplatte mit Gelatinelösung und behandelt dieselben nach dem Trocknen mit einer Kalium- oder Ammoniumbichromat-Lösung (fünfprozentig), so erhält man dadurch eine sehr lichtempfindliche Schicht.

Die dem Lichte exponierten Teile derselben werden derartig verändert, dass die Gelatine an den betreffenden Stellen nach Massgabe der Lichtwirkung ihre Eigenschaft, in kaltem Wasser aufzuquellen und in warmem Wasser sich aufzulösen, verliert. Behandelt man nun die belichtete Schicht mit warmem Wasser, so lösen sich dabei die unbelichteten Stellen auf, so dass ein Reliefbild entsteht, welches, wenn man vorher der Gelatine einen unlöslichen Farbstoff zusetzt, auch farbig erscheinen kann.

Mit den im 2. Bande dieses Werkes eingehend erläuterten Bichromatprozessen wollen wir uns hier nicht mehr beschäftigen. Wir erwähnen nur, dass die Veränderung des Bichromates durch Lichteinwirkung nicht nach der Gleichung

$$K_2 Cr_2 O_7 = K_2 O + Cr_2 O_3 + O_3$$

vor sich geht; oder wenigstens ist diese nicht die einzige dabei eintretende Reaktion. Unseres Erachtens entstehen noch andere, zwischen der Chromsäure und dem Chromoxyd liegende, auf die Gelatine energisch härtend wirkende Chromoxydverbindungen bei der Reduktion des Bichromates; darunter die Verbindung $Cr_3 O_6$, welche als basisches Chromat ($Cr_2 O_3 Cr O_3$) angesehen werden kann.

Die Wirkung des Bichromates auf die Gelatine geht unter dem Lichteinflusse sehr schnell vor sich. Diese Wirkung vollzieht sich jedoch, wenn auch verhältnismässig sehr langsam, auch im Dunkeln; dieses beweist eben, dass die Reaktion eine exothermische ist und dass das Licht dabei nur anregend wirkt. Die Wirkung des Bichromates auf die Gelatine weist jedoch eine wichtige Eigentümlichkeit auf. Nachdem die Chromatgelatine nur ganz kurz belichtet wurde, setzt sich die Wirkung des Bichromates auf die Gelatine in ziemlich schneller Weise auch im Dunkeln fort. Wir haben hier somit eine ähnliche Erscheinung, wie bei der Mischung von Chlor und Wasserstoff. Diese Mischung ist nämlich in der Dunkelheit unbegrenzt haltbar; sobald man sie aber nur wenige Augenblicke belichtet, was eine minimale Salzsäurebildung hervorruft, so setzt sich die Verbindung der beiden Gase auch im Dunkeln ziemlich schnell fort.

Diese Fortsetzung einer, durch das Licht begonnenen Wirkung kann nur in einer exothermischen Erscheinung ihren Grund haben und in diesem Falle ist die Lichtwirkung der Wärmewirkung bei gewissen exothermischen Erscheinungen vergleichbar. Ein entzündetes Streichholz kann einen Stoss Holz entzünden und der Brand setzt sich dann selbsttätig fort. Aus dem Gesagten geht also hervor, dass eine, durch das Licht begonnene chemische Erscheinung, welche dann im Dunkeln weiter fortschreitet, eine exothermische sein muss, während bei den endothermischen chemischen Erscheinungen beim Aufhören der Lichtwirkung auch die Hervorrufung der Erscheinung aufhören muss.

Die energisch härtende Wirkung des Bichromates in Gegenwart des Lichtes tritt nicht allein bei Gelatine, sondern

auch bei anderen Substanzen, unter anderem bei Albumin, Gummi, Dextrin, Zucker u. s. w. auf. In der photographischen Praxis benutzt man oft auch Mischungen von Bichromat mit den genannten Substanzen. Am Ende unserer chemischen und thermochemischen Studie über die hauptsächlichsten, durch Lichteinwirkung hervorgerufenen und in der photographischen Technik verwerteten Erscheinungen fassen wir die sich daraus ergebenden hauptsächlicheren Resultate im nachstehenden zusammen:

1. Das Licht kann endothermische und exothermische Erscheinungen hervorrufen.

2. Das Licht kann im allgemeinen nur in beschränktem Grade Erscheinungen, welche aus einfachen endothermischen Zersetzungen bestehen, hervorrufen.

3. Der Zusatz solcher Körper, welche fähig sind, mit irgend einem der Zersetzungsprodukte exothermisch zu reagieren, erleichtert die Zersetzung eines lichtempfindlichen Körpers, welchem sie zugesetzt sind. Solche Körper, welche die Zersetzung lichtempfindlicher Körper erleichtern, werden chemische Sensibilisatoren genannt.

4. Die chemischen Sensibilisatoren müssen derartig gewählt werden, dass sie mit den Zersetzungsprodukten unempfindliche, oder sehr wenig lichtempfindliche Körper liefern, da sonst die Hauptzersetzung beeinträchtigt werden würde. Ausgenommen hiervon sind die bei den Silberverbindungen als Sensibilisatoren angewandten Salze des gleichen Metalls; in diesem Falle entsteht die ursprüngliche empfindliche Substanz wieder. Auf dieser Wiederherstellung des empfindlichen Körpers beruht die Erlangung intensiverer Bilder.

5. Bei den exothermischen Erscheinungen kommt das Licht nur als Anreger zur Geltung, bei den endothermischen dagegen (selbst dann, wenn diese bei der Erzeugung des latenten Bildes in sehr geringem Grade auftreten) leistet es eine wirkliche Arbeit.

6. Eine durch Licht begonnene, im Dunkeln sich fortsetzende Erscheinung kann nur eine exothermische sein; die endothermischen Erscheinungen hören dagegen auf, sobald die Lichtwirkung aufhört.

* * *

Zur Vervollständigung dieser Studie lassen wir Untersuchungen über die sensibilisierende Wirkung der Oxalsäure

und des Silberoxalates folgen. Wir veröffentlichten in „Eders Jahrbuch" 1901 eine Notiz über die sensibilisierende Wirkung des Silberoxalates. Die Oxalsäure entspricht der Formel $H_2 C_2 O_4$. In Gegenwart von oxydierenden Stoffen und im allgemeinen von Substanzen, welche das Bestreben haben, sich mit Wasserstoff zu verbinden, erfährt sie folgende Zersetzung:

$$H_2 C_2 O_4 = H_2 + 2 CO_2.$$

Diese Zersetzung erfordert für sich allein eine gewisse, jedoch unbedeutende Wärmemenge; geht sie jedoch in Gegenwart von Substanzen, welche Verwandtschaft zum Wasserstoff haben, vor sich, so wird sie exothermisch. Setzt man daher dem Chlorsilber Oxalsäure zu, so zersetzt sich ersteres viel leichter; auch das Bromsilber zersetzt sich viel schneller und vollkommener in Gegenwart von Oxalsäure, wie wir dieses konstatieren konnten. In der Tat färbt sich eine, selbst längere Zeit einem starken Lichte ausgesetzte Bromsilberplatte nur schwach grau. Wird jedoch eine in zwei- bis dreiprozentiger Oxalsäurelösung gebadete und dann getrocknete Platte unter einem Negativ belichtet, so bekommt man ein intensives, beim Fixieren allerdings schwächer werdendes Bild. Das unter dem Lichteinflusse aus dem Bromsilber frei werdende Brom zersetzt die Oxalsäure und bildet Bromwasserstoffsäure unter Entwicklung von Kohlensäuregas. Die Reaktion ist die folgende:

$$2 AgBr + H_2 C_2 O_4 = 2 Ag + 2 HBr + 2 CO_2.$$

Geht diese Reaktion in Gegenwart von Feuchtigkeit vor sich (es genügt die in der Gelatine vorhandene Feuchtigkeit), so ist sie exothermisch oder fast exothermisch, was aus dem früher Gesagten, dass nämlich diese Reaktion leichter vor sich geht als die Zersetzung des einfachen Bromsilbers, auch begreiflich erscheint. Der vorhandene Oxalsäureüberschuss verhindert auch die Zersetzung der Bromwasserstoffsäure durch das Licht, weshalb dieselbe geraume Zeit in Anspruch nehmen kann. Man kann jedoch annehmen, dass kein Freiwerden von Silber stattfindet, es sei denn, dass die Belichtung sehr lange fortgesetzt wird, sondern, dass nur Silbersubbromid entsteht, aus welchem Grunde das Bild durch das Fixieren sehr abgeschwächt wird. Das Silberoxalat ist, wie wir bereits erwähnten, auch ein sehr energischer Sensibilisator für die Silberhaloïdsalze. Die Zersetzung des oxalsauren Silbers nach der Formel

$$Ag_2 C_2 O_4 = Ag_2 + 2 CO_2$$

ist bestimmt exothermisch. Bei genügend hoher Temperatur kann sie unter Detonation vor sich gehen.

Am Licht zersetzt sich das Silberoxalat nach der angegebenen Gleichung ziemlich langsam. Obgleich seine Zersetzung exothermischer Art ist, so hat es doch eine sehr beschränkte Lichtempfindlichkeit. Wird es dagegen mit Chlorsilber gemischt, so erhöht es ganz bedeutend die sichtbare Zersetzbarkeit desselben und ermöglicht gleichzeitig die Erlangung viel kräftigerer Bilder. Das aus dem Chlorsilber sich ausscheidende Chlor zersetzt das Silberoxalat nach folgender Gleichung:

$$Cl_2 + Ag_2\,C_2\,O_4 = 2\,Ag\,Cl + 2\,CO_2.$$

Diese exothermische sekundäre Reaktion muss die Zersetzung bedeutend unterstützen, und kann es in diesem Falle vielleicht auch zum Freiwerden von Silber kommen. Wir wendeten diese sensibilisierende Eigenschaft des Silberoxalates bei der Herstellung einer Oxalat-Chlorsilberemulsion für direkt kopierende Papiere und Platten an.

Bevor wir die Abhandlung über die Sensibilisatoren verlassen, wollen wir einige aus unseren Studien sich ergebende Betrachtungen anführen. Die zu den Silberhaloïden behufs deren leichterer Zersetzung zuzusetzenden Sensibilisatoren können sowohl lichtempfindliche als auch unempfindliche Substanzen sein. In allen Fällen ist deren Empfindlichkeit geringer, als die der Silberhaloïdsalze. So verhält es sich bei dem citronensauren, weinsauren, milchsauren, oxalsauren Silber und dem Albuminat.

Es erscheint daher die Annahme nicht ungerechtfertigt, dass, während die organischen Silbersalze als chemische Sensibilisatoren für die Silberhaloïdsalze Verwendung finden können, letztere, welche in viel höherem Grade die Fähigkeit haben, Lichtenergie zu absorbieren und in chemische Energie zu verwandeln, als optische Sensibilisatoren der organischen Silbersalze zu Gunsten der leichteren Zersetzung derselben wirken können.

Wir haben bei den orthochromatischen Platten gesehen, dass die optische Absorption gewisser Farbstoffe die Empfindlichkeit des Bromsilbers für die absorbierten Strahlen erhöht. Die Annahme, dass die Absorption der wirksamen Lichtstrahlen durch die Silberhaloïdsalze auf die Empfindlichkeit der zugesetzten Substanzen Einfluss haben können, erscheint daher nicht unwahrscheinlich.

Wir haben es hier in der Tat nicht mit einer einfachen optischen Absorption, wie es bei den Farbstoffen der Fall ist, zu tun, sondern es handelt sich um eine, von einer wirklichen Umwandlung in chemische Energie begleiteten Absorption und lässt deren Wirkung auf die, den Silberhaloïdsalzen zugesetzten Verbindungen noch leichter erklären. Unserer Ansicht nach werden nicht allein die schon an und für sich lichtempfindlichen Substanzen durch die Gegenwart von Silberhaloïdsalzen beeinflusst, sondern auch unempfindliche oder fast unempfindliche Körper (wie z. B. die Oxalsäure) können, indem sie diese Zersetzung erleichtern, diesem Einfluss unterliegen. Diese Erklärung bedarf allerdings noch einer genaueren Nachprüfung auf Grund dieser Versuche.

Sachregister.

(Die Zahlen geben die Seiten an.)



Momentaufnahme mit

Goerz-Doppel-Anastigmat „Dagor“ 1 : 6,8 (Serie III).


UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06594 6074